

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire de Génie des Procédés

# Mémoire



Présenté par

**BERRICHE Sarra**  
**DJAID Imane**

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

**Optimisation des conditions opératoires pour l'élimination du colorant « Bleu de Méthylène » par biosorption : Application de la méthode des plans d'expériences**

A présenter le 04 / 02 / 2020

Devant le jury composé de :

M. LOUNICI H.	Pr	UAMO, Bouira	Président
Mme ZIANI S.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme HAMMACHE F.	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZAABAR A.	MCA	UAMO, Bouira	Encadreur

## *Remerciement*

*Nous remercions tout premièrement Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, la volonté et la patience, durant toutes ces longues années pour achever à ce modeste travail qui a été réalisé au sein du laboratoire de Génie des Procédés de l'université Akli Mouhend Oulhadj de Bouira*

*La première personne que nous tenons à remercier, est notre encadreur Mme Zaabar, en le remercie de nous avoir pris sous son aile, de nous avoir orienté, ainsi que pour sa patience, sa confiance, pour ses bonnes explications et ses conseils, qui nous ont guidé et éclairé dans nos recherches afin d'accomplir au mieux ce modeste travail*

*Nos remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de ce modeste travail, Nous tenons également à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire de Génie des Procédés, pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Un grand merci à tous Nos enseignants qui nous ont initié aux valeurs authentiques, en signe d'un profond respect et d'un profond amour.*

*Merci également à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici notre profonde reconnaissance.*

*Enfin nos remerciements sont adressés plus particulièrement à nos familles et nos amis(es) qui ont su nous soutenir, nous encourager, nous aider et nous supporter tout au long des années.*

## *DEDICACE*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé pour achever ce  
modeste travail que je dédie*

*À mes chers parents, ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils  
m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices  
qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et  
leurs encouragements. Que ce travail leur apporte joie et fierté*

*A mes sœurs : Masouda , Sabrina , Semia*

*Je le dédie aussi à ma seule et unique frères : Ouahid et sa femme :  
Chahinaze et leur fille omayma et leur nouveau bébé Mohammed  
et tous mes amies surtout Samra, Saïda, Biba .*

*et à tous ceux qui ont contribué de prix ou de loi pour que ce projet  
soit possible*

*En fin, je remercie ma binôme Djaid Iman qui a contribué à la  
réalisation*

*de ce modeste travail.*

*Aux étudiants de ma promotion.*

*Sara*

## *Dédicaces*

*Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir aidé pour achever ce modeste travail que je dédie : en tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.*

*À mes chers parents, ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leurs encouragements. Que ce travail leur apporte joie et fierté;*

*À mes chères sœurs Fatima, Samia, Yousera, Malak, et à toute ma famille;*

*À tous mes enseignants, particulièrement mon encadreur A. zaabar que je ne remercierai jamais assez, vous serez toujours en ma mémoire, un symbole de sagesse et de bravoure;*

*À ma collègue de travail, Melle Berriche sara sans oublier mes amies, Samra, Asma, Khalida, qui m'ont aidé, merci à elles, à leur soutien et leur compréhension.*

*À tous ceux que je connais qui m'ont souhaité la réussite et à toute la promotion 2019 de Génie chimique, à qui je souhaite une bonne*

*Réussite.*

*Imane*

## Liste des abréviations

**B** : Vecteur des coefficients.

**BM** : Bleu de Méthylène.

**C** : Partition Constante.

**C<sub>e</sub>** : Concentration à l'équilibre en (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initial.

**FTIR** : Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.

**H** : Haute affinité.

**K** : Constante de vitesse en (min<sup>-1</sup>).

**k<sub>1</sub>** : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

**k<sub>f</sub>** : Constante de Freundlich.

**M** : Masse molaire (g )

**ppm** : Partie par million.

**pH<sub>f</sub>** : Potentiel d'hydrogène final.

**pH<sub>i</sub>** : Potentiel d'hydrogène initial.

**pH<sub>PZC</sub>** : pH de point de charge nulle.

**q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée calculée à partir du modèle

**q<sub>m</sub>** : Quantité maximale adsorbée.

**R** : Constante des gaz parfaits en (kJ.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>).

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**S** : Sigmoidale.

**T** : Température en (°C ou °K).

**X** : Matrice des effets, ou matrice de modèle

**x<sub>i</sub>** : Facteurs ou variables d'entrée du système

**Y** : Facteur de réponses ;

**y** : Vecteur du système ;

**Z<sub>j</sub><sup>0</sup>** : Variable réelle correspondante au centre du plan ou parfois niveau fondamental

**Z<sub>jmax</sub>** Et **Z<sub>jmin</sub>** : valeurs maximale et minimale de la variable réelle, respectivement

**ΔZ<sub>j</sub>** : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z<sub>j</sub>

**ΔH°** : L'enthalpie libre.

**ΔG°** : Energie libre de Gibbs.

**ΔS°** : L'entropie.

## *Liste des figures*

<b>Figure 1.1 :</b> Structure moléculaire d'un colorant azoïque .....	7
<b>Figure 1.2 :</b> Structure chimique d'un colorant anthraquinonique .....	8
<b>Figure 1.3 :</b> Structure de l'indigo .....	8
<b>Figure 1.4 :</b> Structure moléculaire d'un colorant xanthène .....	8
<b>Figure 1.5 :</b> Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé .....	9
<b>Figure 1.6:</b> Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant .....	13
<b>Figure I.7 :</b> Classification des isothermes d'adsorption .....	15
<b>Figure I.8 :</b> Courbe illustrant le modèle de Langmuir .....	18
<b>Figure I.9 :</b> Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich .....	20
<b>Figure II.1 :</b> Système de la boîte noire .....	28
<b>Figure II.2 :</b> Disposition des points expérimentaux d'un plan $2^k$ .....	30
<b>Figure II.3 :</b> Variables centrées réduites .....	31
<b>Figure III.1 :</b> Romarin .....	40
<b>Figure III.2 :</b> Le ciste .....	42
<b>Figure III.3 :</b> Structure de bleu de méthylène .....	43
<b>Figure III.4 :</b> Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible .....	44
<b>Figure III.5 :</b> Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude .....	45
<b>Figure III.6 :</b> les différentes solutions de la courbe d'étalonnage .....	45
<b>Figure III.7 :</b> courbe d'étalonnage du bleu de méthylène .....	46
<b>Figure III.8 :</b> Schéma illustrant le principe de l'ATR .....	47
<b>Figure III.9 :</b> Spectromètre IRTF-ATR .....	48
<b>Figure III.10 :</b> Expérience de l'adsorption de BM en présence de 1 g de la poudre de romarin .....	49
<b>Figure III.11 :</b> Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption .....	50
<b>Figure III.12 :</b> Solutions à différents pH .....	51
<b>Figure IV.1 :</b> Spectres FTIR de romarin .....	54
<b>Figure IV.2 :</b> Spectres FTIR de ciste .....	56
<b>Figure IV.3 :</b> Effet du pH sur l'élimination de BM. $C^0=10\text{ppm}$ , $m_{\text{romarin}} = 4\text{g.L}^{-1}$ , Temps de contact = 60 min, $v_{\text{agitation}} = 4 \text{ tr.mim}^{-1}$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	58
<b>Figure IV.4 :</b> Courbes $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ pour la détermination du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), (a) de ciste et (b) de romarin .....	59

<b>Figure IV.5 :</b> Effet du dosage (a) de ciste et (b) de romarin sur l'élimination du colorant BM en solution aqueuse ( $C^0 = 10$ ppm, $V_{BM} = 250$ mL, $t = 60$ min. $v_{agitation} = 4$ tr.min <sup>-1</sup> , $T = 25$ °C et pH = 2.....	61
<b>Figure IV.6 :</b> Effet de la concentration initiale sur la rétention de BM en présence (a) de 2 g.L <sup>-1</sup> de ciste et (b) de 4 g.L <sup>-1</sup> de romarin. $T = 25$ °C et pH = 2.....	63
<b>Figure IV.7 :</b> Evolution de la concentration de BM en solution en présence de (a) 2 g.L <sup>-1</sup> de ciste et (b) 4 g.L <sup>-1</sup> de romarin en fonction de la température. $C^0 = 10$ ppm, $V_{BM} = 1000$ mL, $v_{agitation} = 4$ tr.min <sup>-1</sup> et pH = 2.....	65
<b>Figure IV.8 :</b> Rendement de récupération du BM en fonction de la température en présence de (a) 2 g.L <sup>-1</sup> de ciste et (b) 4 g.L <sup>-1</sup> de romarin. Résultats déduits de la figure IV.5 .....	67
<b>Figure IV.9 :</b> Détermination des grandeurs thermodynamiques(a) pour le ciste et (b) pour le romarin .....	69
<b>Figure IV.10 :</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (a) pour le ciste et (b) pour le romarin .....	71
<b>Figure IV.11:</b> Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (a) pour le ciste et (b) pour le romarin .....	73
<b>Figure IV.12</b> Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par (a) le ciste et (b) le romarin .....	75
<b>Figure IV.13.</b> Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par (a) le ciste et (b) le romarin.....	76
<b>Figure V.1 :</b> diagrammes des résidus du romarin .....	88
<b>Figure V.2 :</b> diagrammes des résidus du ciste.....	76
<b>Figure V.3:</b> Courbes d'interaction dans le cas romarin .....	90
<b>Figure V.4:</b> Courbes d'interaction da le cas de ciste .....	91
<b>Figure V. 5:</b> Surface de réponse dans le plan masse– concentration initiale dans le cas de ciste.	92
<b>Figure V. 6:</b> Surface de réponse dans le plan masse– concentration initiale dans le cas de romarin .....	93





## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption.....	19
<b>Tableau II.1.</b> Matrice d'expériences .....	31
<b>Tableau IV.1 :</b> Bandes d'adsorption de romarin.....	55
<b>Tableau IV.2 :</b> Bandes d'adsorption de ciste .....	57
<b>Tableau IV.3 :</b> Effet de la masse de romarin et de ciste sur le rendement de l'élimination du BM.....	62
<b>Tableau IV.4 :</b> Effet de la concentration initiale en BM sur l'adsorption .....	64
<b>Tableau IV.5:</b> Paramètres thermodynamique du processus d'adsorption du BM .....	70
<b>Tableau IV.6 :</b> Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de bleu de méthylène sur le ciste et le romarin.....	74
<b>Tableau IV.7:</b> Paramètres et constantes cinétiques de l'adsorption de BM par le ciste et le romarin.....	77
<b>Tableau V.1.</b> Valeurs des paramètres opératoire a déférent niveaux .....	80
<b>Tableau V.2.</b> Matrice des expériences pour $k = 4$ et $N = 16$ .....	82
<b>Tableau V.3.</b> Valeurs des taux d'adsorption de BM au centre du domaine t'étude .....	82
<b>Tableau V.4 .</b> Valeurs des coefficients de l'équation de régression .....	83
<b>Tableau V.5 .</b> Valeurs de $t_j$ .....	84
<b>Tableau V.6.</b> Valeurs des variances de régression, des Fischer calculées et tabulées des modèles postulés .....	85
<b>Tableau V.7.</b> Valeurs des Fischer calculées et tabulée des modèles postulés .....	85
<b>Tableau V.8.</b> Valeurs des résidus et des erreurs relatives aux frontières et au centre du domaine d'étude .....	87

## *Sommaire*

Liste des abréviations	
Liste des figures.	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Références bibliographique	

### *Chapitre I :Etude Bibliographique Sur Les Colorants*

I.1 Introduction.....	5
I.2 Définition d'un colorant.....	5
I.3 Classification des colorants textiles .....	6
I.3.1 Classification technologique .....	6
I.3.2 Classification technique .....	7
I.3.3 Classification chimique.....	7
a. Colorants azoïques.....	7
b. Colorants anthraquinoniques.....	7
c. Colorants indigoïdes.....	8
d. Colorants xanthènes .....	8
e. Colorants nitrés et nitrosé.....	8
I.4 Classification tinctoriale .....	9
I.4.1 Colorants acides ou anioniques .....	9
I.4.2 Colorants basiques ou cationiques.....	9
I.5 Application du colorant.....	10
I.6 Toxicité et impact environnemental des colorants textiles .....	10
I.6.1 Toxicité et écotoxicité des colorants textiles .....	10
I.6.2 Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement .....	11
I.7 Traitements des effluents colorés.....	11
I.7.1 Méthodes Physiques et physico-chimiques .....	11
I.7.2 Méthodes Chimiques .....	11
I.7.3 Méthodes Biologiques .....	12

I.8 Adsorption.....	12
I.8.1 Classification des phénomènes d'adsorption .....	12
a. Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	12
b. Adsorption physique.....	12
I.8.2 Description du mécanisme d'adsorption .....	13
I.8.3 Facteurs influençant l'adsorption .....	13
a. Surface spécifique.....	14
b. Nature de l'adsorbant.....	14
c. pH.....	14
d. Polarité.....	14
e. Température.....	15
f. Nature de l'adsorbat .....	15
I.8.4 Isothermes d'adsorption.....	15
a. Isothermes de classe.....	15
b. Isothermes de classe L.....	16
c. Isothermes de classe H.....	16
d. Isothermes de classe C.....	16
I.8.5 Modèles d'adsorption .....	16
a. Isotherme de Langmuir.....	17
b. Isotherme de Freundlich .....	19
I.8.6 Cinétique d'adsorption .....	20
a. Modèle du pseudo-premier ordre.....	21
b. Modèle du pseudo-second ordre .....	21

### *Références Bibliographiques*

## *Chapitre II : Généralités Sur Les Plans D'expérience*

II.1 Introduction .....	27
II.2 Qu'est-ce qu'un plan d'expérience ? .....	27
II.3 Principe des plans d'expériences .....	28

II.4 Avantages des plans d'expériences .....	29
II.5 Type des plans d'expériences .....	29
II.6 Plans factoriels complets à deux niveaux ( $2^k$ ) .....	30
II.6.1 Détermination de l'équation du modèle .....	32
II.6.2 Analyse statistique .....	33
a. Vérification de la signification des coefficients .....	33
b. Validation de l'équation de régression .....	36
c. Coefficient de détermination ( $R^2$ ) .....	36
d. Analyse des résidus .....	37

### *Références Bibliographiques*

## ***Chapitre III : Matériels Et Méthodes***

III.1 Généralités sur les plantes utilisées comme adsorbants .....	40
III.1.1 Romarin .....	40
III.1.2 Le ciste .....	41
III.2 Méthodologie de préparation .....	42
III.2.1 Préparation de la matière végétale « adsorbant » .....	42
III.2.2 Présentation de colorant .....	42
III.3 Méthode d'analyse .....	43
III.3.1 Spectroscopie UV-visible.....	43
III.3.2 Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode .....	45
III.4 Les paramètres expérimentaux .....	47
III.4.1 La masse .....	47
III.4.2 La température.....	48
III.4.3 La concentration initiale de BM.....	49
III.4.4 Détermination du pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ).....	49
III.5 Optimisation du procédé par les plans d'expérience.....	50
<i>Références Bibliographiques</i> .....	51

## *Chapitre IV : Résultats Et Discussions*

IV.1 Caractérisation des adsorbants par Infrarouge à Transformée de Fourier en mode.....	54
IV.2 Effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption de BM .....	57
IV.2.1 Effet du pH .....	57
IV.2.2 Effet du dosage de l'adsorbant .....	52
IV.2.3 Effet de la concentration initiale en BM.....	63
IV.2.4 Effet de la température.....	65
IV.3 Etude thermodynamique .....	68
IV.4 Isothermes d'adsorption.....	70
IV.4.1 Modèle de Langmuir .....	71
IV.4.2 Isotherme de Freundlich.....	72
IV.5 Cinétique d'adsorption.....	74
IV.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre.....	74
IV.5.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	76
IV.6 Conclusion .....	77

### *Références Bibliographiques*

## *Chapitre V : Modélisation Du Procède D'adsorption De BM*

V.1. Modélisation par le plan factoriel complet à 2 niveaux $2^k$ .....	80
V.1.1.plans d'expérimentation .....	80
V.1.2.Elaboration des modèles.....	81
V.1.2.1.Modèle postulé : Modèle du 1 <sup>er</sup> degré .....	81
V.1.2.2. Calcul des coefficients du modèle .....	83

V.2. analyse statistique de l'équation de régression.....	83
V.2.1. Vérification de la signification des coefficients.....	83
V.3. Validation de modèle.....	84
V.3.1. recherche de biais.....	84
V.3.2.validation de l'équation de régression.....	85
V.3.2.3. Evaluation de la qualité des modèles.....	86
V.3.2.3.1.Coefficient de détermination.....	86
V.3.2.3.2 Evaluation par un plan d'expérimentation.....	87
V.3.2.3.3 Analyse des résidus .....	87
V.5. Résolution de la matrice.....	90
V.6 Surfaces de réponse .....	92
Conclusion général .....	94

Annexes

A l'heure actuelle, l'être humain consomme des quantités importantes d'eau douce. Pour ses usages domestique ou industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales, etc.) Une fois utilisée. L'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel, sans subir aucun traitement. Le rejet direct de l'eau usée dans l'environnement est à abolir du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et les effets sur la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des colorants, une fois dissout dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradables et qui posent des difficultés technologiques spécifiques [2].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt [3].

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux et des sols, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre. La décoloration des effluents de l'industrie textile peut être assurée par les procédés d'ultrafiltration, osmose inverse, traitement biologique, oxydation ou adsorption sur le charbon actif. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [4, 5].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [5].

Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins onéreux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de

matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme la cosse de noix de coco, écorce de paume, bagasse de canne à sucre, les noyaux de pêche, les noyaux des dattes, les coquilles d'œufs, les noyaux d'olives, les coquilles d'amande, etc. pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif .

Ainsi, l'objectif de notre travail consiste à utiliser d'autres matériaux d'élimination qui soient à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Notre choix a été porté sur des produits naturels qui se trouvent en abondance ; c'est les plantes ciste (*cistus albidus*) et romarin (*rosmarinus officinalis*). Ces plantes présentent de nombreuses propriétés médicinales, vantées depuis l'antiquité. De nos jours, elles entrent dans la composition d'un grand nombre de médicaments et fait toujours l'objet de recherches.

Après la cueillette des plantes et leurs mises en condition (séchage, broyage, tamisage, etc.), les poudres de plantes, utilisées sans traitement préalable, ont été testées afin d'étudier la capacité d'élimination d'un polluant fréquemment présent dans les effluents industriels et domestiques qui est le bleu de méthylène (noté BM). L'approche utilisée est l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires (masse des poudres de plantes, concentration initiale de BM, température et), en mode batch. Une modélisation des isothermes d'adsorption et une étude thermodynamique ont été également réalisées afin de comprendre la nature des mécanismes réactionnels mis en jeu lors du présent phénomène d'adsorption.

Le plan d'expérience est un outil qualité reconnu dans le milieu industriel, dans l'organisation et l'optimisation des essais accompagnant une recherche scientifique où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt «  $y$  » et des variables «  $x_i$  ». Cette étude est ensuite suivie par l'application des plans d'expériences afin d'optimiser les variables les plus influentes sur le procédé, l'évaluation des interactions entre ces facteurs et la modélisation mathématique du résultat

En se basant sur ces objectifs tracés, nous avons, en effet, structuré l'ensemble de notre travail en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants (classification, impact sur l'environnement, etc.) ainsi que sur les phénomènes d'adsorption (définition, types, etc.).



Le second chapitre introduit les notions fondamentales relatives aux plans d'expériences. Il met l'accent sur le plan factoriel complet choisi pour déterminer l'équation du modèle décrivant le processus d'adsorption

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes et les matériels utilisés. La description des techniques de mesure et d'analyse utilisées pour l'étude de la réaction d'élimination de BM par les plantes font aussi l'objet de ce chapitre.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption de BM dans le milieu d'étude.

Le cinquième chapitre est consacré à la modélisation de l'adsorption de BM par les deux plantes, en utilisant les techniques des plans d'expériences. Il expose toutes les étapes suivies lors de l'élaboration des modèles de 1<sup>er</sup> degré et toutes les interprétations adaptées pour valider et les exploiter.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et des perspectives d'étude

## Références Bibliographiques

- [1] J. reungoat «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et Oxydation par l'ozone .Application au traitement d'effluents aqueux industriels»  
Thèse doctorat, université de Toulouse 2007.
- [2] B. Khalfaoui, Abd-S. H. Meniai, et R. Borja. «Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds», J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156 (1995).
- [3] F.Z. SAIDI « Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée» Mémoire de : MAGISTER. Université de telem (2013).
- [4] H. Zoughuir, H. Khalef, O. Bouras, N. Chenouf, D. Belkaiss «Traitement des eaux résiduares colorées de l'unité de SOITEX de Boufarik par adsorption sur argiles modifiées».  
Proceeding de la 3ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tome 3, 1998, 296-299.
- [5] M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, «Elimination des colorants de L'industrie de textile par le charbon de bois». Proceeding de la 2ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés, 1998, 555-558.

## I.1 Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve" ou l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre, nous rappelons les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie [3].

## I.2 Définition d'un colorant

Un colorant textile est un composé organique coloré qui absorbe fortement la lumière dans la région du visible (400 à 800 nm) [4] et peut fermement s'attacher à la fibre par une ou plusieurs forces physiques comprenant la liaison hydrogène, de Van der Waals, ou les forces ioniques ainsi que dans certains cas chimiquement liées par des liaisons covalentes [5].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. La coloration est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Finalement, pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des auxochromes. Un composé est

rouge s'il absorbe toutes les ondes électromagnétiques de la lumière à l'exception de celles qui correspondent à la couleur rouge.

✓ **Chromophores** : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.

✓ **Auxochromes** : ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  et l'intensité du maximum d'absorption [6].

Voici quelques exemples de groupes chromophores :

✚ Méthine :  $\text{CH} =$  ou  $\text{CR} =$

✚ Azométhine :  $\text{CH} = \text{NH}$

✚ Nitroso :  $\text{N} = \text{O}$

✚ Carbonyle :  $\text{C} = \text{O}$  (qui donne les colorants anthraquinoniques)

✚ Thiocarbonyle :  $> \text{C} = \text{S}$

✚ Nitro :  $\text{NO}_2$

et de groupes auxochromes :

✚ Amine tertiaire :  $\text{NR}_2$

✚ Amine secondaire :  $\text{NHR}$

✚ Amine primaire :  $\text{NH}_2$

✚ Hydroxyle :  $\text{OH}$ .

### I.3 Classification des colorants textiles

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudre ou granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). De nos jours, selon le "Colour Index International" qui est une base de données de référence maintenue conjointement par la « Society of Dyers and Colourists » et par « l'American Association of Textile Chemists and Colorists », plus de 27 000 produits sont dénombrés sous un total de plus de 13 000 noms génériques. La classification des colorants peut se faire suivant la technologie, la technique, la structure chimique et la nature tinctoriale.

### I.3.1 Classification technologique

Elle repose sur trois éléments : le nom générique de la classe d'application ; la couleur et le numéro d'ordre chronologique d'inscription au « Color Index ». L'index des couleurs (en anglais Color Index noté CI) est un système qui répertorie l'essentiel des colorants mis sur le marché. L'index sert de base de données de référence de couleurs manufacturées et des produits associés. Chaque colorant dans l'index de couleur porte un numéro de référence. Ainsi, le bleu de méthylène est représenté par le CI 52015.

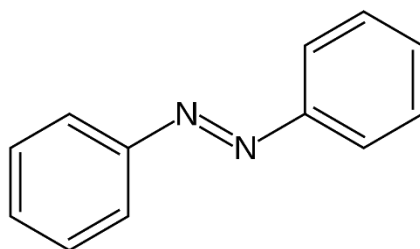
### I.3.2 Classification technique

Elle est Répertoriée en deux catégories de colorants à savoir les naturels et les synthétiques. Les colorants naturels sont répandus dans les végétaux, les micro-organismes et le corps des animaux. Par contre, les colorants synthétiques sont extraits principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [7].

### I.3.3 Classification chimique

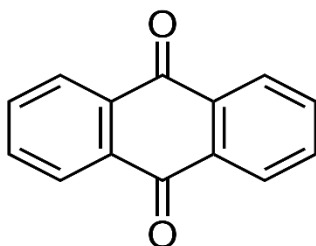
Le classement des colorants se fait également selon la nature du groupement chromophore et la structure chimique [8]. Dans cette classification, nous avons :

**a. Colorants azoïques** : celle-ci constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.



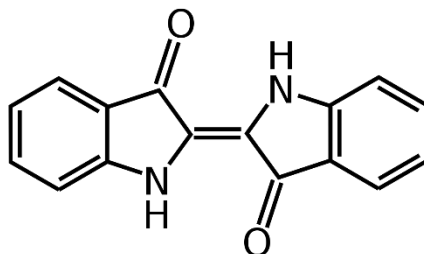
*Figure I.1 : Structure moléculaire d'un colorant azoïque.*

**b. Colorants anthraquinoniques** : sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



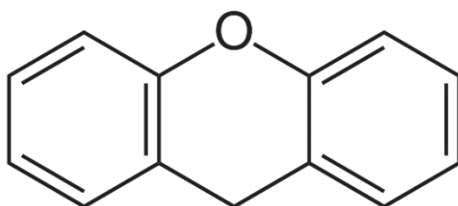
*Figure I.2 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique.*

**c. Colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



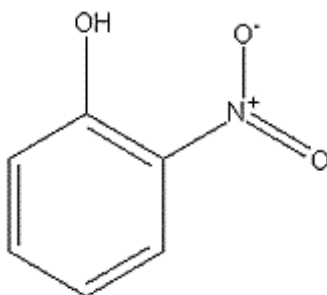
*Figure I.3 : Structure de l'indigo.*

**d. Colorants xanthènes** : sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.



*Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.*

**e. Colorants nitrés et nitrosés** : forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



*Figure I.5 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.*

## I.4 Classification tinctoriale

La classification tinctoriale est préférée par le teinturier du fait de la prise en compte du domaine d'application du colorant. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [9].

### I.4.1 Colorants acides ou anioniques

Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon et polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

### **I.4.2 Colorants basiques ou cationiques**

C'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. Ainsi, les colorants énumérés sont : les acides, le mordant, les métallifères, les directs et les dispersés, tous possédant un système azoïque. À ce groupe s'ajoutent les colorants réactifs et les pigments.

### **I.5 Application du colorant**

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [10] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

### **I.6 Toxicité et impact environnemental des colorants textiles**

L'un des principaux problèmes environnementaux qui se posent dans les industries textiles est celui des quantités d'eaux résiduaires rejetées et leur décharge. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements [11].



### **I.6.1 Toxicité et écotoxicité des colorants textiles**

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières et les réceptacles de façon générale, peuvent nuire considérablement aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette nuisance pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes des différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'autoépuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes, etc.) [12].

### **I.6.2 Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (Inférieure à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) [13]. Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans les écosystèmes naturels est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher l'absorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, notamment l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant atteindre jusqu'à cent mille fois les concentrations initiales dans l'eau.

### **I.7 Traitements des effluents colorés**

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdus par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [14].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [15] :

### **I.7.1 Méthodes Physiques et physico-chimiques**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation, etc.),
- Adsorption,
- Osmose inverse, filtration, etc.

### **I.7.2 Méthodes Chimiques**

- Oxydation (oxygène, ozone, etc.),
- Réduction ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

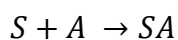
### **I.7.3 Méthodes Biologiques**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

## **I.8 Adsorption**

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [18]. La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si  $S$  correspond aux sites

adsorbants à la surface du corps solide et  $A$  les espèces adsorbants dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants selon la réaction suivante :



(I.1)

### I.8.1 Classification des phénomènes d'adsorption

#### a. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas, les interactions adsorbant-adsorbat sont fortes et l'énergie d'adsorption est d'environ 80 à 400  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , l'adsorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbant (le substrat) et l'adsorbat (le soluté). C'est souvent un processus lent, irréversible et qui nécessite une énergie d'activation élevée. La chimisorption se réalise sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat [19].

#### b. Adsorption physique

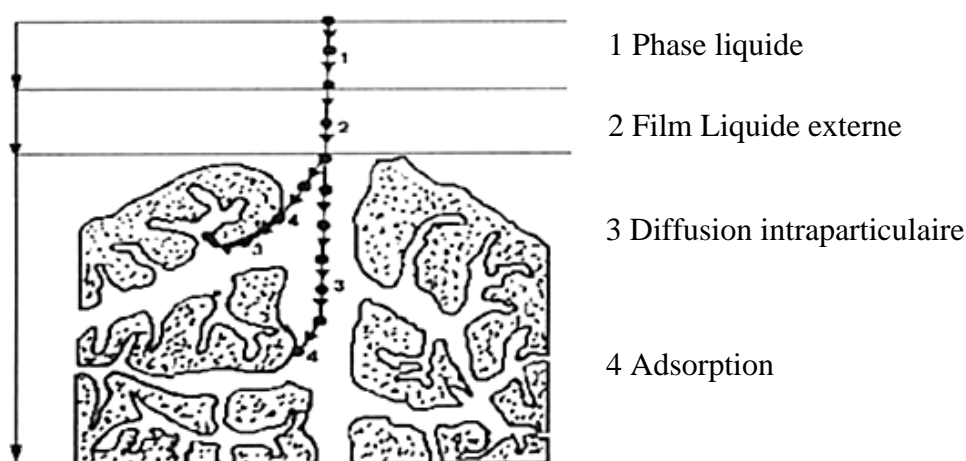
Elle est caractérisée par des interactions faibles dont l'énergie d'adsorption est inférieure à 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la force électrostatique est le principe physique fondamental qui décrit les interactions entre les molécules de soluté et de substrat. Il peut s'agir d'attraction ou de répulsion entre espace chargées ou d'interaction entre dipôles ou encore d'interaction de type Van der Waals ou de liaison hydrogène. La nature chimique de l'adsorbant et de l'adsorbat n'est pas modifiée [19].

### I.8.2 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [20] :

- **Etape 1** : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

- **Etape 2** : Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- **Etape 3** : Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs) ;
- **Etape 4** : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



*Figure 1.6 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.*

### I.8.3 Facteurs influençant l'adsorption

Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. Il faut rompre le lien entre les solutés et l'eau pour autoriser l'adsorption. La facilité avec laquelle l'adsorbant fixe l'adsorbat, est fonction de la taille de la molécule et de sa solubilité dans l'eau.

L'adsorption des composés ionisés est faible. Un haut poids moléculaire réduit la diffusion de l'étape 3 par conséquent, la fixation. Il devient évident que les substances de caractère hydrophobe, peu affines avec l'eau, sont quantitativement adsorbées [21].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

#### a. Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en  $m^2/g$ ). La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante. Pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [22].

### **b. Nature de l'adsorbant**

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [23]. Mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse ; ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

### **c. effet de pH**

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [24].

### **d. Polarité**

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant [24].

### **e. effet de Température**

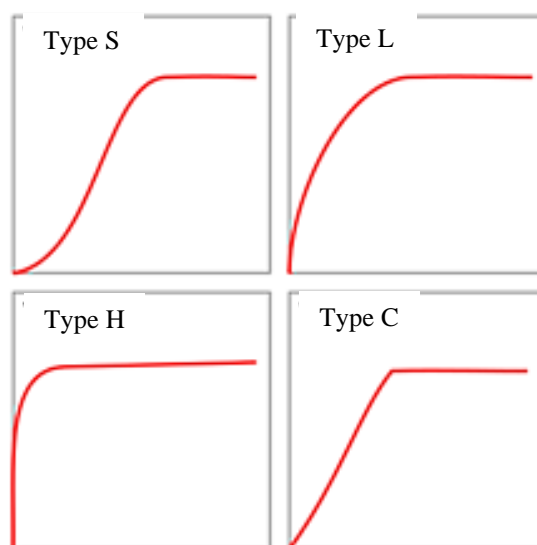
L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleures à froid. La chimisorption par contre est endothermique. On cite par exemple une application curieuse et intéressante de l'action de la température dans l'épuration des eaux de teinturerie, pour obtenir une adsorption sélective des colorants en présence de détergents [24].

### **f. Nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDELUIS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

## **I.8.4 Isothermes d'adsorption**

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide ( $C_e$ ) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. en quatre principales classes représentées dans la figure I.7 [25].



*Figure I.7 : Classification des isothermes d'adsorption [25]*

### a. Isothermes de classe S

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe en S est un nom du tracé de la fonction sigmoïde et possède un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [26].

### b. Isothermes de classe L

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré

dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [26].

### c. Isothermes de classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Cette classe a été observée dans le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide [27]. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer [27].

### d. Isothermes de classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [26].

## I.8.5 Modèles d'adsorption

Dans un système solide-liquide, l'adsorption est le résultat d'un transfert de molécules de solutés présentes dans la solution, suivi de leur accumulation à la surface du solide [27].

La masse de soluté adsorbé se mesure par la relation [8] :

$$x = (C_0 - C_e)V \quad (I.2)$$

Avec :

$x$  : Masse de soluté adsorbée à l'équilibre (mg).

$C_0$  : concentration initiale en soluté dans la solution (mg).

$C_e$  : concentration en soluté à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/L).

$V$  : volume de la solution (L).

La quantité de soluté adsorbée ( $q_e$  en mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (I.3)$$

$m$  est la masse de l'adsorbant (g).

A l'équilibre, il y a une distribution définie du soluté entre les phases liquide et solide, qui peut être modélisée. En effet, de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [28]. Il s'agit de relation non cinétique, que l'on nomme isotherme d'adsorption. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

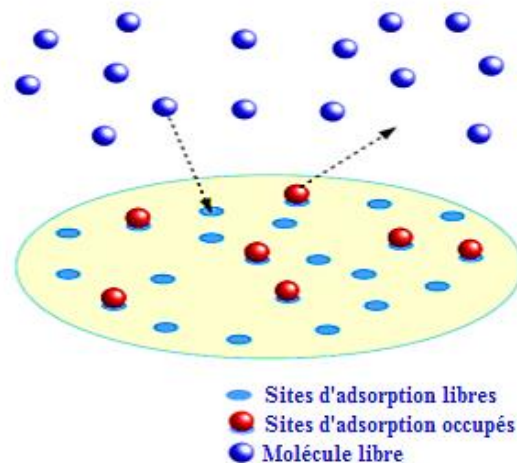
#### a. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes [29] :

- L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique, et conduit à un équilibre dynamique entre l'espèce libre et les sites occupés ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents ;
- L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins ;
- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

La position des molécules adsorbées est indiquée dans la figure I.8 :





**Figure I.8 :** Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

(I.4)

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g).

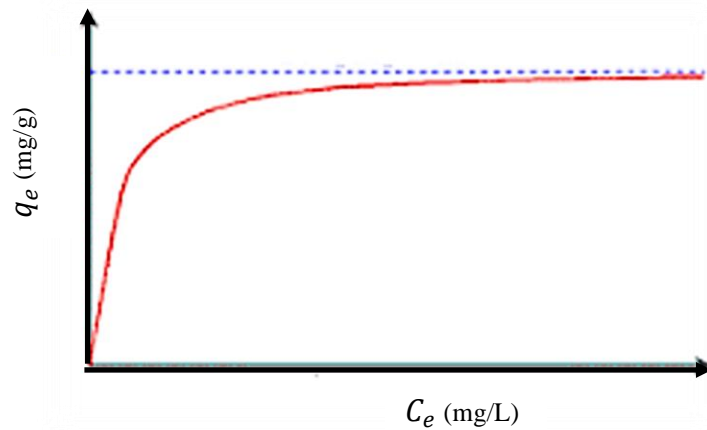
$x$  : masse adsorbée à l'équilibre (mg).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

$q_m$  : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

$b = k_L$  : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales ( $b = \frac{k_{adsorption}}{k_{désorption}}$ ).

L'isotherme de Langmuir est la courbe, à température constante, résultant de la représentation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de la solution en soluté ( $C_e$ ) (figure I.9).



**Figure I.9 :** Courbe illustrant le modèle de Langmuir.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.4) en  $1/q_e$  en fonction de

$1/C_e$  permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$

(I.5)

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un terme sans dimension, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation ( $R_L$ ) et qui est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (I.6)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant en mg/L.

La valeur du facteur de séparation ( $R_L$ ) donne une indication sur le type d'adsorption comme le montre le tableau suivant :

**Tableau I.1 :** Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [29].

Valeur de $R_L$	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

### b. Isotherme de Freundlich

C'est un modèle simple et empirique, il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interaction entre les molécules adsorbées. Il s'écrit comme suit [30] :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

(I.7)

Tel que :

$K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement.

$K_f$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I.6) en  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permettent de déterminer  $K_f$  et  $n$ .

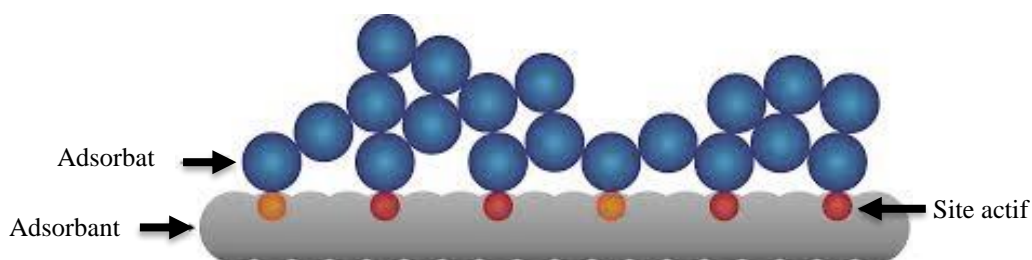
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e$$

(I.8)

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [30] :

- $1/n = 1$  : l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$  : l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$  : l'isotherme est concave de type L.

- $1/n \ll 1$  : l'isotherme est de type H.



*Figure I.10 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.*

### I.8.6 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques, nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquide.

#### a. Modèle du pseudo-premier ordre

Dans le cas d'une réaction de pseudo-premier ordre, la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité adsorbée à cet instant ( $q_t$ ), son expression est donnée par [31,32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.9})$$

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

L'intégration de cette équation entre  $0$  et  $t$  pour le temps et entre  $0$  et  $q_t$  pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergen :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.10})$$

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

#### b. Modèle du pseudo-second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, dans certains cas, suivre un modèle de second ordre qui est représenté par la formule suivante [31, 32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

(I.11)

$k_2$  : constante de vitesse d'une cinétique de second ordre.

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(I.12)

Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$ .

## Références Bibliographiques

- [1] N. Benselka « Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO<sub>3</sub>) par Co précipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles » Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf 2015.
- [2] K. Giri, A. Mukherjee, G. Talukder, A. Shrama « In vivo cytogenetic studies on mice exposed to Orange G, a food colourant ». *Toxicol , Lett.* 44 (1988) 253–261.
- [3] E. Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée 2004.
- [4] M. Iqbal « Textile dyes » Ministry of science and technology (applied chemistry) 2008.
- [5] L. Hunger, Needles « Textile fibres, dyes, finishes, and processus » University of California 1986.
- [6] C. Djellou « Modélisation Et Optimisation de l'adsorption des effluents textiles ». Thèse de Doctorat Expérimentation.
- [7] D. Chebli «Traitement Des Eaux Usées Industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique.» (2012)
- [8] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D .Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination : screening of the toxicity and treatment methods ».
- [9] S. Guendouz « Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl bnle et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau » 2014.
- [10] K. Winnacker, L. Küchler «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e (1968), 165-166
- [11] S. Bendou « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration de bains de teintures. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara-Boumerdès» Algérie , (2009),61 pages.

- [12] A .Benosman « Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite ». Mémoire de Magister, Université Aboubakr Belkaid-Tlemcen, Algérie (2011), 89 pages.
- [13] E. Emna « Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques » Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France (2011), 190 pages.
- [14] E. Zawlotski Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [15] S. Barclay, C. Buckley « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production ». The pollution research group, Water research Commission (2000).
- [16] Lesage G « Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2010), 246 pages,
- [17] N. Oubagha « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique » Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou , Algérie , (2011), 116 pages.
- [18] F. Ramade « Dictionnaire encyclopédique des pollutions » Editions Ediscience International, Paris, (2000), 11 page.
- [19] F. Harrlekas « couplage des procédés membranaires aux physico-chimiques ou Biologique pour le traitement des rejets liquide de textile » Thèse de Doctorat, université de Nancy France, 2008.
- [20] W.J. Weber, B.M. Vanvliet « In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase » Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.
- [21] F. Edline « Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie ». 2ème édition, SPRL, 1992.
- [22] R.J. Newcornbe, R.M. Wrickett, J.Mwilson, A.Ardenaro « Manipulation de chimie physique » traduction française par S.COURET, 1964.
- [23] C.E. Chetour « physico-chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solides et liquide-solide » tome 2 ,2004.
- [24] C .Cardot « les traitements de l'eau, procédés physique-chimiques et biologiques cours et problèmes résolus » Ellips Edition ,1999.

- [25] C. H. Giles, D. Smith « général treatment and classification of the solute adsorption» *Journal of Colloid and Interface Science*,47,(1974), pp 755-765.
- [26] C.E. chitour «PHYSICO-CHIMIE DES SURFACE» 2ème Edition,2004.
- [27] G. Lioussin, J.gaudet, L.Charlet, S.Szenknet, V.Barthèse, M.Krimissa « Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement » *Applied Geochemistry*, (2007) 22, 294-275.
- [28] M .Yeganeh Ghotbi « Modification and characterization of layered hydroxides and magnetite and their naohybrids with D-gluconate and Gallate anions» Thèse de Doctrat ,2008.
- [29] L. Langmuir« *Journal of American Chemical Society*» 40 ,1361(1918).
- [30] H. Freundlich « *Colloid and Capillary Chemistry*, Methem » London, (1926).
- [31] J. S. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves « Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*» 78, (2010), pp. 533–540.
- [32] L. Boultif « Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC) » Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie ,2009.



## II.1 Introduction

Les essais de mise au point d'un produit ou d'un processus font partie intégrante du métier des ingénieurs. Ceux-ci sont souvent amenés à rechercher des valeurs des paramètres qui définissent les produits ou les paramètres de réglage des moyens de production afin d'obtenir les performances désirées. Pour cela, on utilise la technique du plan d'expériences qui est une suite d'essais entièrement organisée à l'avance de manière à déterminer, en un minimum d'essais et un maximum de précision, l'influence des différents paramètres possibles, pour optimiser les performances du système étudié [1].

## II.2 Qu'est-ce qu'un plan d'expérience ?

Plan d'expérience est une technique qui permet de quantifier les effets de divers facteurs sur une réponse dans des domaines expérimentaux bien déterminés dans le but de les optimiser [2]. L'utilisation des plans d'expériences permet d'obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [3]. L'utilisation des plans d'expériences dans des systèmes simples ou complexes ayant des fonctions d'étude de type :

$$y = f(x_i)$$

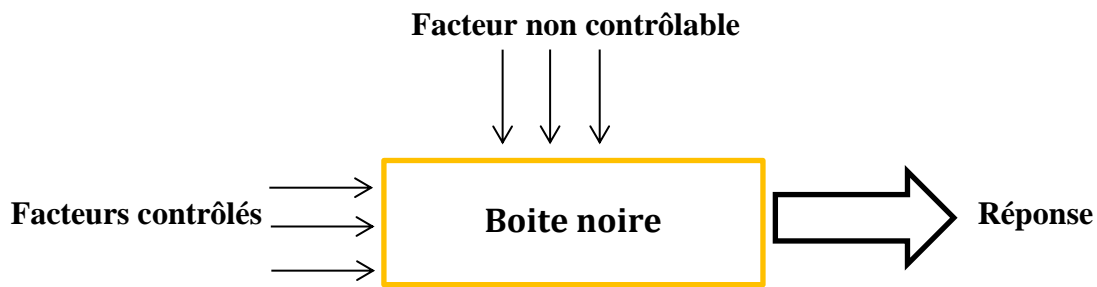
(II.1)

Avec :

$y$  : réponse du système ;

$x_i$  : facteurs ou variables d'entrée du système, elles peuvent être continues ou discrètes, qualitatives ou quantitatives.

Permet d'éclaircir et de comprendre le fonctionnement de ces derniers en les simulant à une « boîte noire » (figure II.1), dont le contexte d'utilisation consiste à entreprendre les essais sans avoir une connaissance maximale du phénomène étudié (l'information sur le phénomène est acquise à partir de l'expérimentation et du modèle). De ce fait, il est à noter que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié [4].



*Figure II.1 : Système de la boîte noire.*

### II.3 Principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories [5, 6] :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

### II.4 Avantages des plans d'expériences

La méthode des plans d'expériences est un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable pour conduire avec efficacité une étude où de nombreux paramètres interviennent [39]. Ses principaux avantages résident dans les faits suivants [7, 8] :

- Utilisation de stratégies efficaces pour concevoir le plan avec le minimum d'essais et le maximum de facteurs (paramètres) ;
- Détection des interactions entre facteurs ;

- Détection des optimaux ;
- Meilleure précision sur les résultats ;
- Optimisation et modélisation des résultats.

La méthode des plans d'expériences permet également une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

### II.5 Type des plans d'expériences

Dans le but de répondre à des préoccupations liées à la recherche d'un modèle, différents types de plans sont mis en œuvre. Les plus utilisés sont :

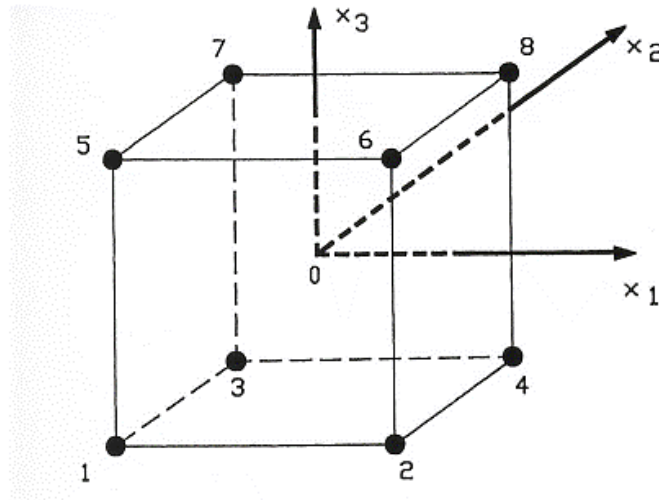
- Les plans du premier degré : ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plan complet, soit sous forme de plans fractionnaires ;
- Les plans du second degré : ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, de Koehler, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs ;
- Les plans des mélanges : ils sont adaptés au facteur avec contraintes (dépendants) tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'au facteur continu.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps, etc.). Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux plans factoriels complets à deux niveaux.

### II.6 Plans factoriels complets à deux niveaux ( $2^k$ )

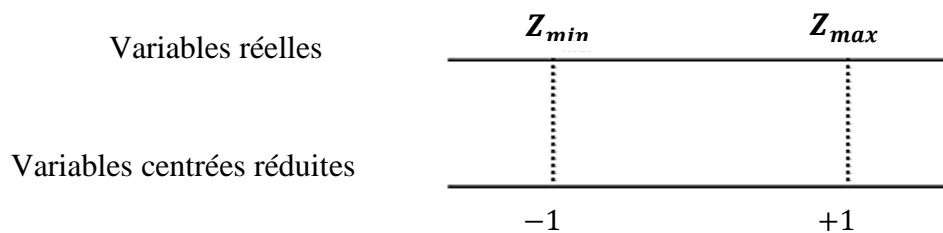
Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. La dénomination  $2^k$  a la signification suivante : le chiffre 2 représente les deux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur, et  $k$  indique le nombre de facteurs étudiés [9]. Pour un plan factoriel complet à  $k$  facteurs, il va donc falloir mener  $2^k$  expériences. Le principe consiste alors à répartir, de

façon optimale, les essais dans le domaine expérimental. Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté  $2^3$ . Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure II.2) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites.



**Figure II.2 :** Disposition des points expérimentaux d'un plan  $2^k$ .

Ils consistent également à prendre pour chaque facteur deux valeurs significatives (ou niveaux) qui correspondent aux limites du domaine de variations de celui-ci. La borne inférieure est le niveau bas (indiqué par  $-1$ ). La borne supérieure est le niveau haut (indiqué par  $+1$ ) comme indiqué sur la figure II.3. Toutes les combinaisons de niveaux sont réalisées [10]. Le tableau II.1 présente une matrice d'expérience pour trois facteurs à deux niveaux.



**Figure II.3 :** Variables centrées réduites.

Tableau II.1 : Matrice d'expériences.

Nombre d'essai	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeur des facteurs sans dimensions			Réponse
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	-1	-1	-1	$y_1$
2	$Z_{2max}$	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	+1	-1	-1	$y_2$
3	$Z_{1min}$	$Z_{2max}$	$Z_{1min}$	-1	+1	-1	$y_3$
4	$Z_{2max}$	$Z_{2max}$	$Z_{1min}$	+1	+1	-1	$y_4$
5	$Z_{1min}$	$Z_{1min}$	$Z_{2max}$	-1	-1	+1	$y_5$
6	$Z_{2max}$	$Z_{1min}$	$Z_{2max}$	+1	-1	+1	$y_6$
7	$Z_{1min}$	$Z_{2max}$	$Z_{2max}$	-1	+1	+1	$y_7$
8	$Z_{2max}$	$Z_{2max}$	$Z_{2max}$	+1	+1	+1	$y_8$

Le traitement des données issues des plans d'expériences, exige l'utilisation de variables sans dimension ( $x_1, x_2, \dots, x_k$ ), appelées aussi variables centrées réduites ou variables codées, à la place des variables réelles ( $Z_1, Z_2, \dots, Z_k$ ). Ce passage de la variable réelle à la variable codée est donné par l'équation suivante [3] :

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k$$

(II.2)

Avec :

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2}$$

$Z_j^0$  : variable réelle correspondante au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

$\Delta Z_j$  : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des  $Z_j$  ;

$Z_{jmax}$  et  $Z_{jmin}$  : valeurs maximale et minimale de la variable réelle, respectivement.

### II.6.1 Détermination de l'équation du modèle

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme de premier degré dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle [10] :

$$Y = B \cdot X$$

(II.3)

Où :

$Y$  : vecteur de réponses ;

$X$  : matrice des effets, ou matrice de modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plans du modèle postulé ;

$B$  : vecteur des coefficients.

Dans les cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré établi peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Les ordres de grandeur de ces coefficients sont donnés par la relation suivante [11] :

$$B = [X^T X]^{-1} X^T Y$$

(II.4)

Avec :

$X^T$  est la matrice transposée de  $X$ ,  $(X^T X)$  est la matrice d'information et  $[X^T X]^{-1}$  est la matrice de dispersion .

Présentons sous forme matricielle les matrices  $X$ ,  $Y$ ,  $B$  et  $X^T$  :

$$X = \begin{bmatrix} X_{01} & X_{11} & X_{21} & \dots & X_{k1} \\ X_{02} & X_{12} & X_{22} & \dots & X_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_{0N} & X_{1N} & X_{2N} & \dots & X_{kN} \end{bmatrix}$$

(II.5)

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix}$$

(II.6)

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix}$$

(II.7)

$$X^T = \begin{bmatrix} X_{01} & X_{02} & \dots & \dots & X_{0N} \\ X_{11} & X_{12} & \dots & \dots & X_{1N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_{k1} & X_{k2} & \dots & \dots & X_{kN} \end{bmatrix}$$

(II.8)

La propriété d'orthogonalité des facteurs fait de la matrice des effets  $X$  des plans factoriels, une matrice d'Hadamard, elle vérifie :

$$X^T X = N[I]$$

(II.9)

Avec  $I$  la matrice identité.

## II.6.2 Analyse statistique

Une fois l'équation de régression est obtenue (équation (II.4)), nous procédons à l'analyse statistique des résultats [3].

### a. Vérification de la signification des coefficients

- **Cas où l'essai au centre est répété  $n_0$  fois**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimentale [3] :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}$$

(II.13)

Où :

$(n_0 - 1)$  est le nombre de degrés de liberté ;

$n_0$  : le nombre de répétitions au centre du domaine d'étude ;

$\bar{y}_0$  : la moyenne arithmétique des mesures effectuées au centre du domaine, elle est calculé par :

$$\bar{y}_{0i} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_{0i}}{n_0}$$

(II.14)

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student [3] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}}$$

(II.15)

Avec :

$t_j$  : suit une loi de Student ;

$b_j$  : coefficient de l'équation de régression ;

$S_{bj}$  : est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}^2}{\sqrt{N}} \quad (\text{II.16})$$

La table de student (présentée en Annexe A) est utilisée pour déterminer la valeur de  $t_\alpha(f = n_0 - 1)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degré de liberté  $f$ . Ainsi, si  $t_j$  est plus grand que la valeur tabulée  $t_\alpha(f)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degré de liberté  $f$ , le coefficient  $b_j$  correspondant est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation de régression [13].

## b. Validation de l'équation de régression

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais, le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction du temps.

- **Recherche de biais du modèle**



Le test de Fisher-Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle  $S_{rés}^2$  à la variance de reproductibilité  $S_{rep}^2$  (II.13) par la formule [3] :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

(II.18)

Avec :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l}$$

(II.19)

$\hat{y}_i$  : Résultat calculés à partir du modèle ;

$(N - l)$  : le nombre de degrés de liberté et  $l$  étant le nombre de coefficients significatifs.

Si la valeur calculée  $F$  est inférieure à la valeur  $F(0,95, N - l, n_0 - 1)$  déterminée à partir de la table de Fisher (présentée en Annexe B), Le modèle est considéré alors sans biais ; ce qui revient à dire que la part des variations de  $y$  non expliquée par le modèle est aléatoire [14, 15].

#### • Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression via l'équation suivante [3] :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)}$$

(II.20)

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N}$$

(II.21)

Si  $F$  est supérieur à la valeur tabulée de test de Fisher  $F_\alpha(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  et le nombre de degré de liberté  $f_1(l - 1)$  et  $f_2(N - l)$  (voir Annexe B), les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur la réponse  $y$  et par conséquent, l'équation est adéquate [3].

### c. Coefficient de détermination ( $R^2$ )

On peut aussi chercher à savoir si le modèle explique bien l'ensemble de résultat en calculant le coefficient de détermination  $R^2$  [16] :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}$$

(II.22)

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon  $f = N - l$ . La formule de correction est :

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{l-1}{N-l}$$

(II.23)

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que  $\bar{R}^2$  sera proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

### d. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée ( $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$ ). L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. Il est à noter que les diagrammes obtenus ne doivent laisser apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [10].

## Références Bibliographiques

- [1] F. Saheb, M. Oumesaad « Modélisation de conception de mélange pour évaluer l'effet de la nature de sable sur les propriétés physico mécanique de béton » université de Djelfa, 2017.
- [2] M. Fadil, A. Fara, B. Ihssane, T. Haloui, S. Rachiq « Optimisation of parameters influencing the hydrodistillation of Rosmarinus officinalis L. by response surface methodology » J. Mater. Environ. Sci. 6 (8) (2015) 2346-2357.
- [3] I. Yahiaoui « Les plans d'expérience et l'analyse des plans factoriels à deux niveaux et des plans composites centrés » cours, université de Bejaia, 12015.
- [4] F. Turgis « Amélioration de la fiabilité d'un système complexe Application ferroviaire : Accès voyageurs » Thèse de Doctorat, université de valencienne, France, 2013.
- [5] J. Vial, A. Jardy « Utilisation des plans d'expérience pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyse » C.P.L Analyses 26 (1998) 15-24.
- [6] J. Goupy. « Revue de statistique appliquée tome » Edition Numdam, 38, n°4 (1990) 5-44.
- [7] J. Goupy « Introduction aux plans d'expérience » Edition Dunod, Paris, 2001.
- [8] J. Goupy « Plans d'expérience pour surface de réponse » Edition Dunod, Paris ,1999.
- [9] G. Frédéric « Modélisation et optimisation par plans d'expérience d'un moteur à commutation électronique » Thèse de Doctorat, université de Science et Technologie, Lille, 1997.
- [10] J. Goupy, L. Creighton « Introduction aux plans d'expériences » Edition Dunod, Paris, 2000.
- [11] F. Rabier « Modélisation par la méthodologie des plans d'expérience du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2007
- [12] O. Britel « Modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expérience de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique ; du phosphate de calcium apatitique carbonaté » Thèse de Doctorat, Université, d'Agdal, Maroc, 2007.
- [13] P. Dagnelie « Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats » Edition Presses Agronomiques de Grenoble, A.S.B.L, 2012.
- [14] P. W. Araujo, R. G. Brereton « Experimental design : Optimisation, Analytical chemistry » 1996.
- [15] J. Goupy « Plans d'expériences : Les mélanges » Edition Dunod, Paris, 2000.

[16] K. Saudrin « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt » Thèse de Doctorat, université de Limoge, France, 2004.



Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du colorant utilisé.

### III.1 Généralités sur les plantes utilisées comme adsorbants

#### III.1.1 Romarin

Le Romarin, du latin *rosmarinus officinalis* (figure III.1), est une plante que l'on retrouve seulement dans les régions où s'étend la rosée venant de la mer [1], Il est retrouvé à l'état sauvage ou peut être cultivé. C'est la plante la plus populaire dans le bassin méditerranéen.

Le Romarin dont le nom rose de mer vient simplement du fait qu'il pousse spontanément au bord de la mer [2]. C'est un arbrisseau de 50 cm à 1 mètre et plus, toujours vert, très aromatique, très rameux et très feuillé. Les fleurs sont d'un bleu pâle ou blanchâtre [3]. Son écorce s'écaille sur les branches les plus âgées et son odeur est extrêmement odorante et tenace [4].

En médecine traditionnelle, le romarin aide à la digestion, traite les céphalées et les migraines, les blanchêtes, les coliques, améliore les fonctions hépatiques et biliaires en cas de troubles digestifs. Il est utilisé en usage externe pour soigner les rhumatismes et les troubles circulatoires. Il calme les nerfs surtout au moment de la ménopause. Il est également utilisé comme antiseptique, cholagogue, antispasmodique, vulnéraire et diurétique [5].



**Figure III.1 : Le romarin.**

Le romarin sous forme de feuilles séchées ou d'huile essentielle, trouve sa principale utilisation pour la fabrication de produits cosmétiques (parfums, savons, crèmes, tonifiants de cheveux, shampooings et autres). Certaines préparations à base de romarin entrent dans la composition d'huiles et de pommades comme liniment analgésique contre les rhumatismes et comme additif de bain pour une stimulation sanguine locale et leur effet vasodilatateur [6].

### III.1.2. Le ciste

Plus couramment appelé ciste blanc ou ciste cotonneux, peu odorant, se trouve sous forme d'arbrisseau de 40 cm à 1 m de hauteur. Les feuilles d'un beau gris duveteux sont sessiles, demi embarrassantes, oblongues elliptiques, opposées et très velues sur les 2 faces. Les fleurs de 4 à 6 cm de long, d'un rose lumineux sont pédonculées et en ombelle au sommet des rameaux. Les sépales, au nombre de 5, sont largement ovales, acuminés et velus. Les pétales, 2 à 3 fois plus longs que le calice, ont un aspect fripé. Le fruit quant à lui, se présente sous forme de capsule ovoïde à 5 loges, velu, plus court que le calice. Le ciste, du nom latin *cistus albidus*, dont la période de floraison va de mai à juin, pousse sur les sols calcaires. On le trouve sur tout le pourtour méditerranéen : Sardaigne, Italie, Baléares, Espagne, Portugal et Algérie [7].

Toutes les espèces du genre *Cistus* sont fréquemment utilisées en médecine traditionnelle pour leurs propriétés antimicrobiennes, antitumorales, antivirales et anti-inflammatoire [8]. Les feuilles, en décoction, sont utilisées contre les douleurs gastriques et comme hypoglycémiant. En cataplasme, elles sont employées contre les abcès. Les feuilles sont utilisées en infusion dans du thé, comme digestif [9].



**Figure III.2 :** *Le ciste.*

## III.2 Méthodologie de préparation

### III.2.1 Préparation de la matière végétale « adsorbant »

Après la cueillette des plantes romarin (*rosmarinus officinalis*) et ciste (*cistus albidus*) en mars 2019 dans la région d'Elhachimia, wilaya de Bouira, les échantillons ont été lavés afin d'éliminer toutes particules étrangères et les tiges ont ensuite été enlevées.

Les feuilles des plantes nettoyées sont mises à sécher pendant 24 heures dans une étuve à 40 °C. Cette étape est importante et a pour but de réduire la teneur en eau afin de neutraliser les activités bactériennes et les champignons conduisant ainsi à une conservation des produits alimentaires pour une longue durée.

Après le séchage, les échantillons sont broyés à l'aide d'un broyeur électrique, afin d'obtenir un poudre qui est conservée dans des boîtes à conserve pour d'autres utilisations.

### III.2.2 Présentation de colorant

Le bleu de méthylène (noté BM) est un colorant azinique (thiazine) de la famille basique ou cationique, aussi appelé chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium, est soluble dans l'eau et moins soluble dans l'alcool. Sa formule chimique est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  (figure III.3) et de masse molaire de 319,86 g.mol<sup>-1</sup>, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé et a été pris comme polluant modèle pour notre étude.



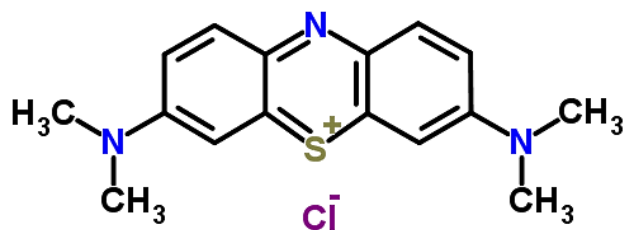


Figure III.3 : Structure de bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires, entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [10].

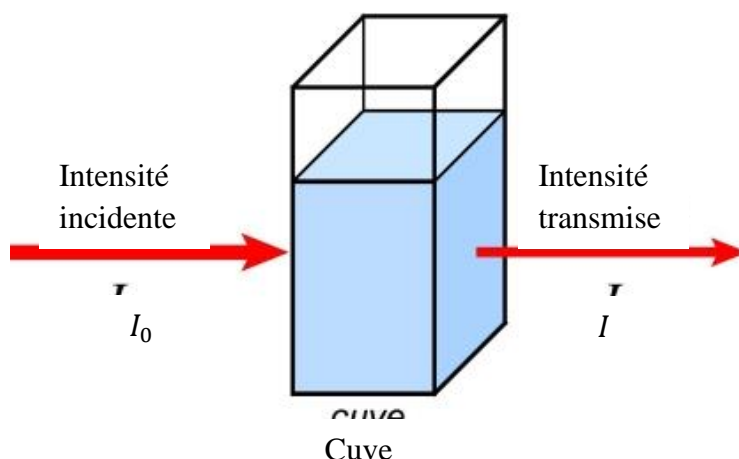
La solution mère du BM de concentration  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> a été préparée en mettant les cristaux dans un litre d'eau distillée. Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du BM au cours du temps est fait par spectrophotométrie UV-visible.

### III.3 Méthodes d'analyse

#### III.3.1 Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Les matériaux absorbent la lumière différemment selon la longueur d'onde de la lumière. Ce phénomène est souvent responsable de la couleur des matériaux quand les absorptions concernent des longueurs d'onde du domaine visible [11]. Son principe repose sur la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée ; lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement d'intensité  $I_0$  est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise (figure III.4). L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ).





**Figure III.4 :** Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de B er-Lambert ( quation III.1). Elle est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines Ultraviolet et visible dans les mêmes que dans le domaine Infrarouge.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

(III.1)

Avec :

$A$  : densité optique (ou absorbance) ;

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

$I$  : intensité du faisceau transmis ;

$C$  : concentration de la solution à analyser ;

$l$  :  paisseur de la cuve ;

$\varepsilon$  : constante de proportionnalité. A cause d'interaction chimique entre les molécules à forte concentration, la loi de Beer-Lambert n'est valable qu'aux faibles concentrations. D'où la nécessité de faire une courbe d'étalonnage (absorbances en fonction des concentrations) pour le dosage d'un composé. Lorsqu'on sait que la loi de Beer-Lambert est valable dans une zone de concentration connue, on peut utiliser un seul standard pour faire l'analyse [12].

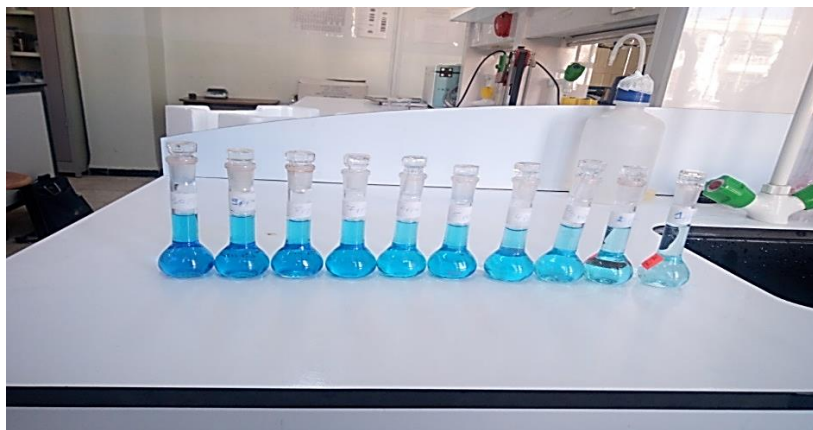
Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans

l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible). Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-Visible de marque Shimadzu UV-1280 (figure III.5).



**Figure III.5 :** Photo de l'appareil UV-Visible utilisé dans cette étude.

A partir de la solution mère du colorant textile (bleu de méthylène) de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (319,86 ppm), nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 0 à 10 ppm par dilutions successives comme il est indiqué dans la figure III.6. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible.



**Figure III.6 :** les différentes solutions de la courbe d'étalonnage.

Nous avons ensuite établi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance optique mesurées à une longueur d'onde de 663,8 nm en fonction de la concentration  $C$  des solutions en colorant obéissant à la loi de Béer-Lambert. La figure ci-dessous représente la courbe d'étalonnage.

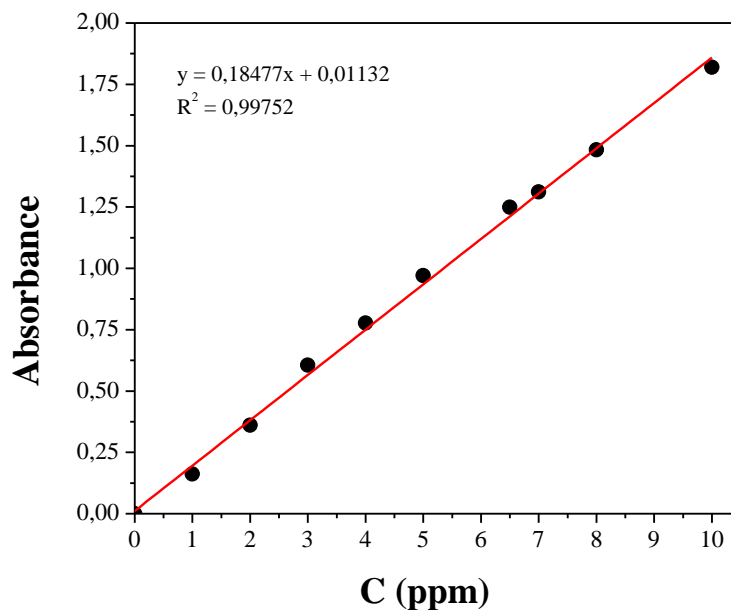
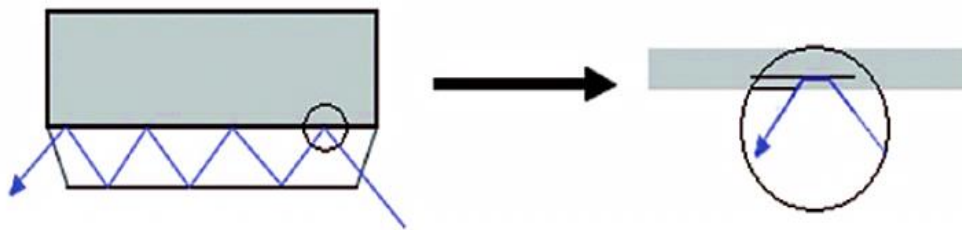


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

### III.3.2 Spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR)

Le principal avantage de la spectroscopie IRTF-ATR est qu'elle permet d'étudier tant des films minces que des poudres, des polymères ou des liquides, le tout avec une préparation d'échantillon minimale, de manière non destructive et en temps réel. Contrairement à la plupart des méthodes d'analyse, aucune préparation de l'échantillon n'est requise. Le principe de l'ATR (illustré figure III.8) se base sur une approximation de la loi de Descartes-Snell. Le faisceau Infrarouge est réfléchi à l'interface échantillon-cristal puis dirigé vers le détecteur. Afin que le détecteur reçoive un signal, il faut que l'échantillon soit en contact intime avec le cristal. Du fait des conditions de continuité du champ électrique, la réflexion n'est pas totale et est perturbée par la formation d'une onde progressive appelée onde évanescente. A chaque réflexion, le faisceau pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon, ce qui provoque des absorptions partielles : c'est la réflexion totale atténuée. Les ondes évanescentes se désintègrent rapidement lorsqu'elles se déplacent à travers l'échantillon [13].



**Figure III.8 :** Schéma illustrant le principe de l'ATR.

Le concept des ondes évanescentes est important en ATR, car c'est ce qui la distingue de la spectroscopie IRTF. Dans l'ATR, des ondes évanescentes provoquent des ondes transversales et longitudinales tandis que dans le IRTF, seules des ondes électromagnétiques transversales sont présentes. Or, certains modes de vibration ne peuvent être excités que par des ondes longitudinales. L'onde évanescente et sa théorie définissent la longueur effective du trajet. Plus le trajet de l'onde évanescente est grand, plus les chances d'interagir avec l'échantillon sont importantes. Cette « interaction » est connue sous le nom de profondeur de pénétration ( $d_p$ ) et s'exprime mathématiquement comme suit :

$$d_p = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi(n_1^2 \sin^2(\theta) - n_2^2)}} \quad (\text{III.2})$$

La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants ainsi que pour l'étude des films minces et des surfaces (profondeur de pénétration de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$ ). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

Cette technique présente beaucoup d'avantages ; préparation minimale de l'échantillon, nettoyage simple et rapide de l'accessoire, large gamme d'échantillons mesurables (sans préparation préalable), reproductibilité très importante et enfin possibilité de travailler en température ou sur des produits corrosifs (acides, peroxydes, etc.) en fonction des cristaux choisis. Une photo de l'appareil IRTF-ATR utilisé dans cette étude est présentée sur la figure III.9.



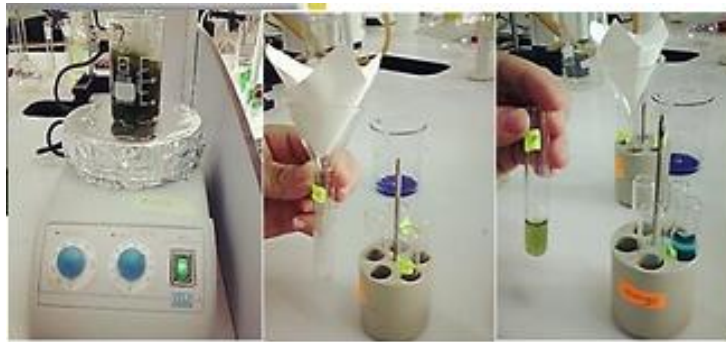
*Figure III.9 : Spectromètre IRTF-ATR.*

La spectroscopie infrarouge de fourrier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'adsorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [12]. Les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre Shimadzu FTIRI 8400S, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III.4 Les paramètres expérimentaux**

#### **III.4.1 La masse**

Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées dans un système batch, dans un bécher de 500 mL, où des masses variantes (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 g) de la poudre des différentes plantes sont mises en contact avec des solutions aqueuses de colorant de 250 mL de volume et de concentration de 10 ppm, à un  $\text{pH} = 2$  et à température ambiante. Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant 60 minutes et des prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement d'élimination de BM ( $\eta$ ).



**Figure III.10 :** *Expérience de l'adsorption de BM en présence de 1 g de la poudre de romarin.*

Le taux d'élimination de BM est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbé à l'instant  $t$  donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

(III.2)

où  $C_0$  est la concentration initiale de BM dans la solution.

$C$  est la concentration à l'instant  $t$  de BM dans la solution.

#### III.4.2 La température

L'influence de la température a été étudiée en utilisant un bain marié permettant le maintien de la température à la valeur désirée (30, 40, 50 ou 60 °C). Les expériences ont été réalisées en mélangeant 250 mL de la solution de bleu de méthylène à une concentration de 10 ppm et à  $\text{pH} = 2$  avec les masses optimales de chaque plante, et sous agitation mécanique pendant 1 heure. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.



*Figure III.11 : Installation de mise en œuvre du procédé d'adsorption.*

### III.4.3 La concentration initiale de BM

A partir de la solution mère du bleu de méthylène, nous avons préparé une série de solution de concentration variant de 15 à 25 ppm et à  $pH = 2$ . Celles-ci sont, par la suite, mélangées, sous agitation mécanique pendant 1 heure, avec les masses optimales des différentes plantes. Et. Enfin, des prélèvements de la solution ont été effectués en fonction du temps pour la mesure de l'absorbance.

### III.4.4 Détermination du $pH$ de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ )

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le  $pH$  de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre [14]. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par Altenor et al. [15]. Pour cela, on a placé 50 mL de solution de NaCl à 0,01 M dans des béchers fermés et on a ajusté le  $pH$  de chacun (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. On a ensuite ajouté, à chaque bécher, 0,5 g de matériau à caractériser. Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h, et enfin le  $pH$  final a été alors mesuré. Le



$pH_{pzc}$  correspond à l'intersection de la courbe portant  $\Delta pH = pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  avec l'axe des abscisses.



*Figure III.12 : Solutions à différents pH.*

### III.5 Optimisation du procédé par les plans d'expérience

Toutes les expériences de modélisation du procédé d'adsorption par les plans d'expérience ont été réalisées dans un réacteur batch plongé dans le bain thermostat réglé à la température désiré (figure III.11), nous avons versé un volume de 250 mL de BM à  $pH = 2$ , de concentration de BM et de masse d'adsorbant varient en fonction des expériences.

Une fois le contact adsorbant-adsorbat est réalisé, nous fixons l'agitation mécanique puis nous déclenchons rapidement le chronomètre pour prélever des échantillons du mélange réactionnel à des intervalles de temps bien défini jusqu'à 1 heure.

Afin de déterminer la quantité adsorbée de BM par les deux plantes « romarin » et « ciste » en fonction du temps, les adsorbats ainsi filtrés sont analysés par mesure d'absorbance via un spectroscope UV-visible, à la longueur d'onde  $\lambda = 663,8$  nm. Les résultats de cette analyse sont reportés aux gammes d'étalon de BM.



### Références Bibliographiques

- [1] M. Replat « Le Romarin, *Rosmarinus officinalis* L., une Lamiacée médicinale de la garrigue provençale ».Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille (2017).
- [2] Iserin P, Masson M et Restellini J P,2007. Larousse des plantes médicinales. Identification, préparation, Soins .Ed Larousse, pp14
- [3] Centre for Mediterranean Cooperation, International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, 2005. A Guide to Medicinal Plants in North Africa. Ed. IUCN. Malaga, 7
- [4] Delille L , (2007).les plantes médicinales d'Algérie. Édition BERTI. Alger,122
- [5] Koubissi H; 2002. Dictionnaire des herbes et des plantes médicinales. Édition Daar el kooub el Elmia Bierut, Liban
- [6] Chafai Elalaoui Ali, Boukil Ahmed, Bachar Mohamed, Driss Lkhoumsi et Guermal Abdenasser, Unité de gestion du Projet PAM Aafi Abderrahman, Centre de Recherche Forestière, HCEFLCD, Raba Projet PAM « Intégration de la biodiversité dans les chaînes de valeurs des plantes aromatiques et médicinales méditerranéennes du Maroc »
- [7] Rameau J.C., Mansion D., Dumé G. et Gauberville C. (2008). La flore forestière française (guide écologique illustré), tome 3: Région méditerranéenne. Institut pour le développement forestier.
- [8] Pala-Paul J., Velasco-Negueruela A. et Pérez-Alonso J. (2005). Seasonal variation in chemical composition of *Cistus albidus* L. from Spain. *Journal of Essential Oil Research*.17: 19-22.
- [9] Lahsissene H., Kahouadji A., Tijane M. et Hseini S.N. (2009). Catalogue des plantes médicinales utilisées dans la région de Zaër (Maroc Occidental). *Revue de botanique*. 186 :4-30.
- [10] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. clay Sci*. Vol.20. Page: 300.
- [11] A. Chelma, H.F. Longo, «Valorisation des sous-produits du palmier dattier en vue de leur utilisation en alimentation du bétail », *Rev .Energ. Ren: production et valorizationbiomasse*,2001, 59-64.
- [12] A. Madi « Caractérisation et comparaison du contenu polyphénolique de deux plantes médicinales (Thym et Sauge) et la mise en évidence de leurs activités biologiques ». M émoire de Magister, Université de Constantine (2010).

- [13] H. Deng, J. Lu, G. Zhang et W. Xugen « adsorption of méthylène bleu on adsorbent materials produced from cotton stalk » *Chemical Engineering Journal*, 172(2011) 326.
- [14] A. Dehya, B. Boucherguine, *Etude physico chimique de l'adsorption du chrome hexavalent sur la bentonite activée*, Mémoire de Master, Université de Bejaia, Algérie, 2017.
- [15] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J.J. Ehrhardt, S. Gaspard, « Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation ». *Journal of Hazardous Materials*, 2008.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer ainsi que d'interpréter les différents résultats obtenus de l'élimination de BM par les poudres des plantes : romarin et ciste. Les poudres ont été utilisées à l'état brut sans traitement préalable. Afin d'optimiser le rendement d'élimination de BM, différents paramètres expérimentaux ont été étudiés : masse des plantes, concentration initiale en colorant et la température. La concentration résiduelle de BM a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

#### IV.1 Caractérisation des adsorbants par Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR)

L'analyse spectroscopique par infrarouge à transformer de Fourier (FTIR) permet de mettre en évidence les groupements fonctionnels présents dans un matériau donné.

##### IV.1.1 Analyse par spectroscopie IRTF-ATR de la poudre de romarin

La figure IV.1 représente les spectres IRTF-ATR avant et après adsorption de bleu de méthylène sur la poudre de romarin.

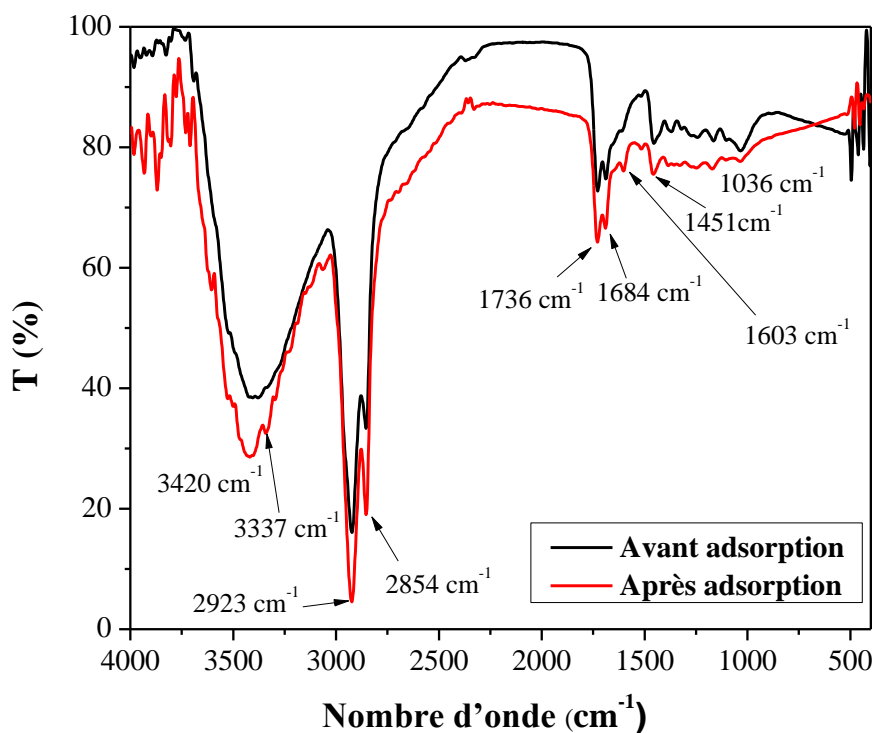


Figure IV.1 : Spectres IRTF-ATR de romarin.

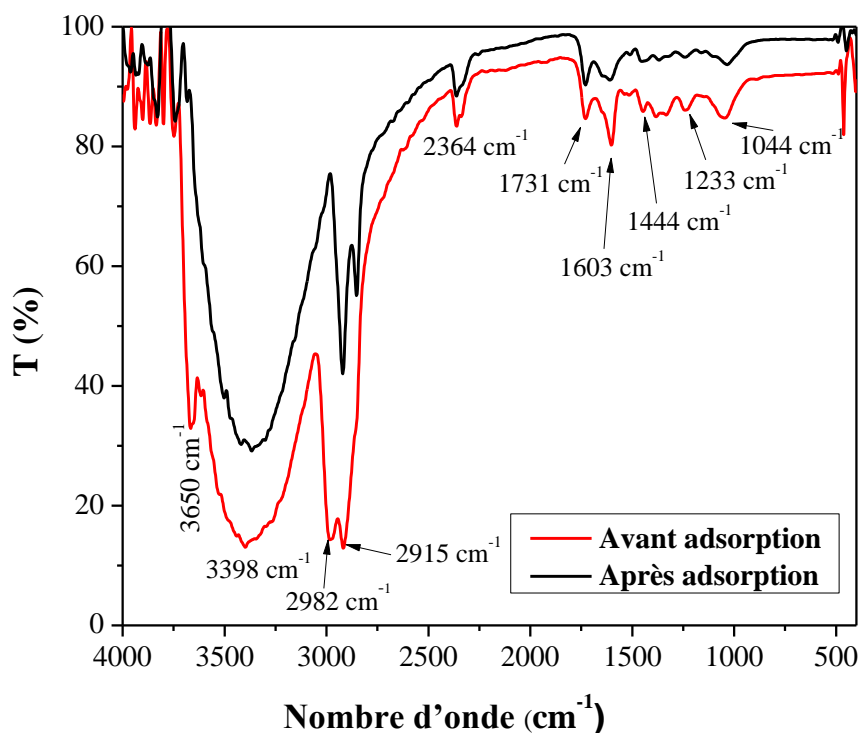
Les spectres infrarouges de romarin montrent la présence d'une bande près de  $3337\text{ cm}^{-1}$  qui indique la présence d'une amine primaire, une autre bande enregistrée à  $2923\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations d'élongation  $CH_2$  antisymétrique. Quant à la bande située à  $2854\text{ cm}^{-1}$ , elle correspond aux vibrations d'élongation d'un acide carboxylique  $CH_2$  symétrique. Une bande à  $1736\text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements carboxyle  $C = O$ . Le spectre révèle aussi la présence d'une bande située à  $1684\text{ cm}^{-1}$  qui indique la présence d'un amide primaire, une autre bande enregistrée à  $1603\text{ cm}^{-1}$  caractérisant les dérivés benzénique  $C = C$ , une bande située à  $1451\text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande  $C = C$  des composés aromatique et une bande à  $1036\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de formation d'ester, d'acide, d'éther ou d'alcool.

**Tableau IV.1 :** Bandes d'adsorption de romarin [1, 2].

Les pics ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons	Composés
<b>3420</b>	-	$O - H$	Groupe hydroxyle
<b>3337</b>	3400-3330	$NH_2$	Amine primaires
<b>2923</b>	2929-2912	$CH_2$ antisymétrique	Alcanes
<b>2854</b>	2500-3300	$\nu OH$ liés (large)	Acide carboxylique
<b>1736</b>	1750-1730	$C = O$	Ester aliphatique saturé
<b>1684</b>	1686-1650	$C = O$ Amide (bande amide)	Amide primaire
<b>1603</b>	1630-1475	$C = C$	Dérivés benzéniques
<b>1451</b>	1600-1450	$C = C$	Aromatique
<b>1036</b>	1300-1000	$\nu C = O$	Ester, acide, éther, alcool

#### IV.1.2 Caractérisation par spectroscopie IRTF-ATR de la poudre de ciste

La figure IV.2 représente les spectres FTIR-ATR de ciste avant et après adsorption.



**Figure IV.2 :** Spectres FTIR-ATR de ciste.

Le tableau (IV.2) rassemble les bandes de vibration correspondantes à la région spectrale dans le domaine infrarouge situé entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR de ciste montre une bande près de 3337  $\text{cm}^{-1}$  qui indique la présence d'une amine primaire, une autre bande enregistrée à 3398  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant les vibrations d'élongation  $\text{NH}_2$ . Quand a la bonde située à 2982  $\text{cm}^{-1}$ , elle correspond aux vibrations d'élongation d'acide carboxylique, une bonde à 2915  $\text{cm}^{-1}$  correspond au  $\text{CH}_2$  symétrique, Une bande à 1731  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux groupements  $\text{C} = \text{O}$ . le spectre révèle aussi la présence d'une bande située à 1603  $\text{cm}^{-1}$  qui indique la présence d'un dérivés benzéniques, une autre bande enregistrée à 1233  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\text{C} - \text{O}$  et une bande située à 1044  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux  $\text{C} - \text{N}$  d'amine aliphatique.

Tableau IV.2 : Bandes d'adsorption de ciste [1, 2].

Les pics (cm <sup>-1</sup> )	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Composés
3650	3650-3590	Elongation O – H	alcool libre
3398	3400-3330	$\nu$ NH <sub>2</sub>	Amine primaires
2982	2500-3300	$\nu$ OH liés (large)	Acide carboxylique
2915	2929-2912	$\nu$ CH <sub>2</sub> symétrique	Alcanes
2364	3200-2500	Elongation O – H	acide carboxylique
1731	1750-1730	$\nu$ C = O	Ester aliphatique saturé
1603	1630-1475	C = C	Dérivés benzéniques
1444	1500-1400	Elongation N = N	-
1233	1270-1230	$\nu$ C – O	Alcanes
1044	1220-1020	$\nu$ C – N	Amine aliphatique

## IV.2 Effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption de BM

### IV.1.1 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau ainsi que sur la répartition et la spéciation des cations.

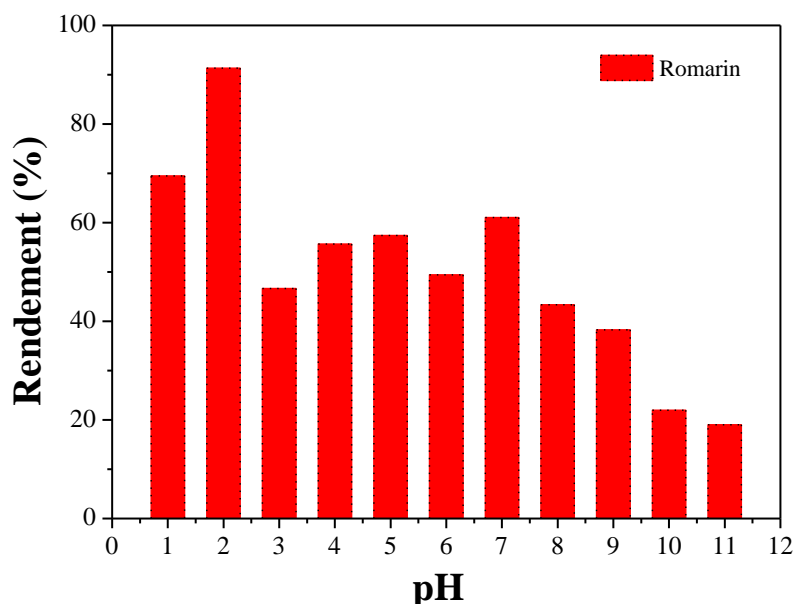
En général, le colorant cationique dissous est chargé positivement en solution aqueuse. L'influence du pH initial des solutions sur l'adsorption a été étudiée dans l'intervalle de pH 1 à 11. Avec une concentration initiale de BM de 10 ppm et à température ambiante. Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 1 h. Le pH de la solution est ajusté par ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Les échantillons sont analysés conformément à la méthode décrite et validée auparavant.

La figure IV.3 représente la variation du rendement d'élimination de BM en fonction du pH obtenu en présence de 4 g.L<sup>-1</sup> de romarin. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que le rendement maximal est obtenu à pH = 2 avec un rendement de 91,35 %.

$$\text{Rendement} = \frac{c^0 - c}{c} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$

où  $C^0$  est la concentration initiale de BM dans la solution.

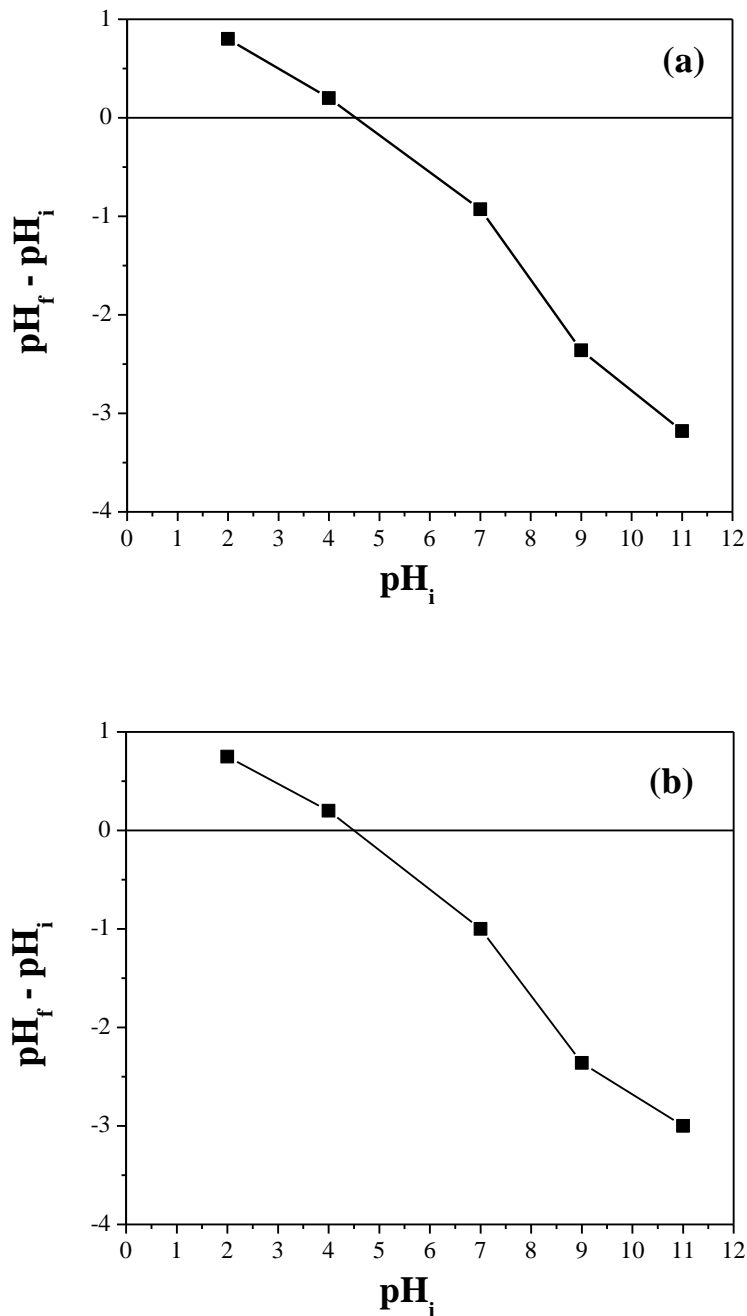
$C$  est la concentration à l'instant  $t$  de BM dans la solution.



**Figure IV.3 :** Effet du pH sur l'élimination de BM.  $C^0=10\text{ppm}$ ,  $m_{\text{Romarin}} = 4\text{g.L}^{-1}$ , Temps de contact = 60 min,  $v_{\text{agitation}} = 4 \text{ tr.mim}^{-1}$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A pH acide malgré la présence des ions  $\text{H}^+$ , nous constatons que les rendements sont supérieurs à ceux aux pH neutres, donc il n'y aurait qu'une faible compétition entre les liaisons  $\text{H}^+$  et les cations du colorant. A pH basique, nous pouvons suggérer un mécanisme par échange cationique. Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du colorant, nous avons procédé à la détermination du point de charge nulle  $pH_{pzc}$  (Point of Zéro Charge). Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface d'adsorbant est nulle. A pH inférieur au  $pH_{pzc}$ , la charge de surface du matériau est globalement positive et à pH supérieur au  $pH_{pzc}$ , elle est négative. Le  $pH_{pzc}$  est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les biomasses [3].

La figure IV.4 (a) et (b) représente les courbes portant  $\Delta pH = pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$  obtenus en présence de ciste et de romarin, respectivement. Le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) correspond à l'intersection de ces courbes avec l'axe des abscisses.



**Figure IV.4 :** Courbes  $pH_f - pH_i = f(pH_i)$  pour la détermination du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ), (a) de ciste et (b) de romarin.



D'après les résultats obtenus, nous constatons que la valeur de  $pH_{pzc}$  est de 4,5 pour les deux adsorbants, ce qui signifie que la charge de surface de ces biomasses est globalement positive pour des valeurs de  $pH$  de solution inférieures à cette valeur et elle est négative lorsque le  $pH$  est supérieur à  $pH_{pzc}$ . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations). D'après l'analyse IRTF-ATR, le ciste et le romarin contiennent des groupements fonctionnels polaires tels que les hydroxyles, amines, carbonyle et carboxyles. Aussi, la charge électrique des bioadsorbant dépend du  $pH$  du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. Selatnia et al. [4] ont remarqué que la rétention du bleu de méthylène sur les fibres de palmier augmente avec l'augmentation de la charge négative de la surface. Le  $pH$  au point de charge zéro de la fibre de palmier était de 2,76 et, au-dessus de ce  $pH$ , la surface du biosorbant est chargée négativement, et augmente avec le  $pH$ . Cela expliquera, néanmoins, la perte d'efficacité, au fur et à mesure que le  $pH$  augmente, montrant ainsi que la réaction est plutôt complexe et loin d'être une simple attraction électrostatique entre espèces de charge opposées [5].

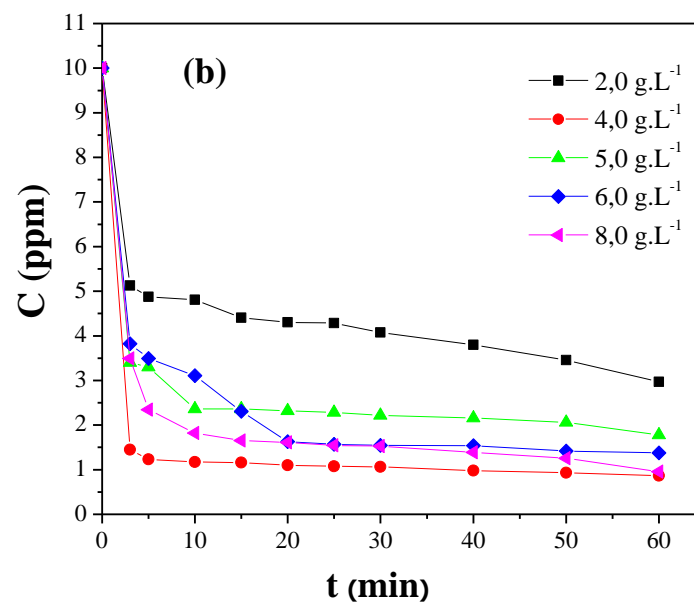
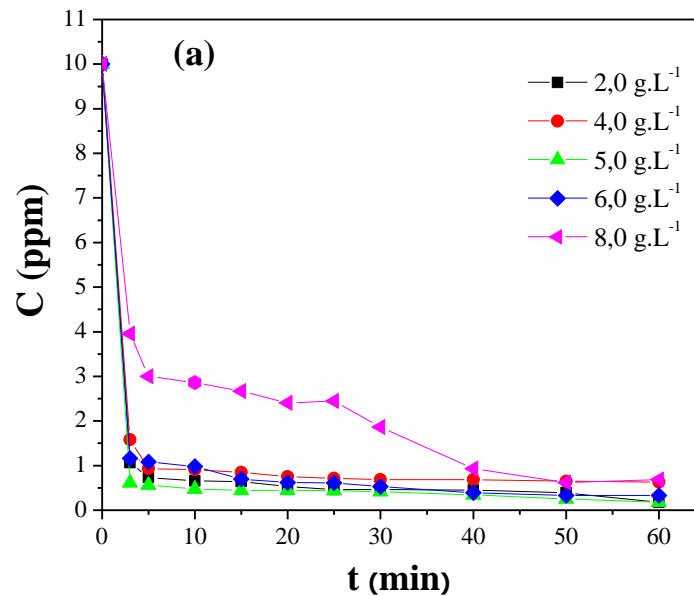
#### IV.2.2 Effet dû masse de l'adsorbant

Le dosage de l'adsorbant est l'un des paramètres les plus influents dans le processus de transfert de matière pendant la réaction d'adsorption. Celui-ci assure un certain nombre de sites actifs capables d'interagir avec des molécules ou ions en solution. Néanmoins, ce dosage doit être bien étudié : un nombre de sites insuffisant crée une saturation non efficace, due à l'encombrement des espèces à adsorber autour des sites ; par contre, un nombre de sites en excès favorise des interactions entre les sites occupés par les espèces adsorbées et ceux libres [6].

Le dosage des deux adsorbants a été étudié entre 2 et 8 g.L<sup>-1</sup>. La figure IV.5 (a) et (b) représente la variation de la concentration résiduelle en BM en fonction du temps à différentes masse de ciste et de romarin, respectivement.

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la concentration de BM en fonction de la masse des plantes ajoutée dans le milieu réactionnel. Pour ce colorant, les masses optimales des deux plantes sont, respectivement, de 4 g.L<sup>-1</sup> pour le romarin et de 2 g.L<sup>-1</sup> pour le ciste ; soit une concentration de BM réduite en solution de 0,86 ppm pour le romarin et de 0,17 ppm pour le ciste ; Il est claire que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet

d'améliorer le taux d'élimination de BM, masse accrue d'adsorbant implique une grande surface de contact ou d'échange adsorbant-adsorbé, et par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possible. Cette déduction est rapportée par différents auteurs [7, 8]. Cependant, les résultats trouvés montrent que la concentration de BM augmente proportionnellement avec la masse, ce qui nous a permis de dire que la réduction de BM s'effectue aux faibles masses.



**Figure IV.5 :** Effet du dosage (a) de ciste et (b) de romarin sur l'élimination du colorant BM en solution aqueuse ( $C^0 = 10 \text{ ppm}$ ,  $V_{BM} = 250 \text{ mL}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ .  $v_{agitation} = 4 \text{ tr.min}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $pH = 2$ ).

L'estimation des rendements d'élimination de BM présentée sur le tableau IV.3 confirme les résultats de la figure IV.5. En effet, les rendements de récupération de BM sont inversement proportionnels à la masse. Cette diminution du rendement en fonction de la masse peut être expliquée par [8] :

- tant que les quantités d'adsorbants ajoutées à la solution de colorant sont faibles, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbants permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- Une grande quantité d'adsorbants crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

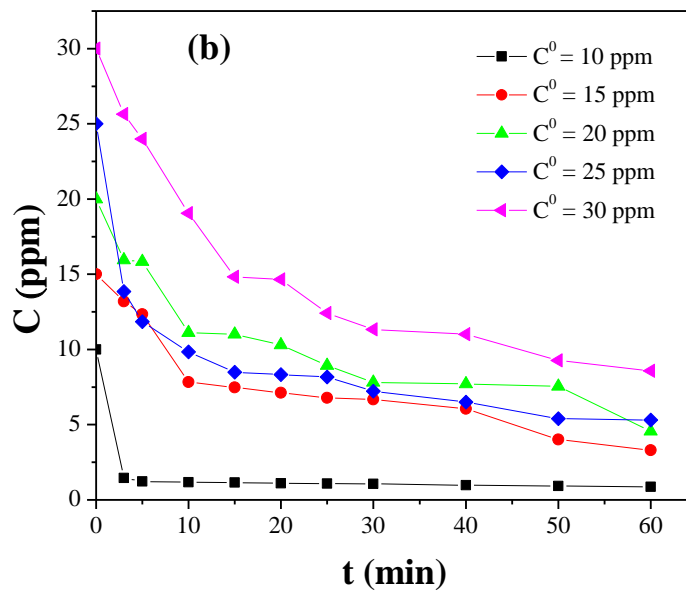
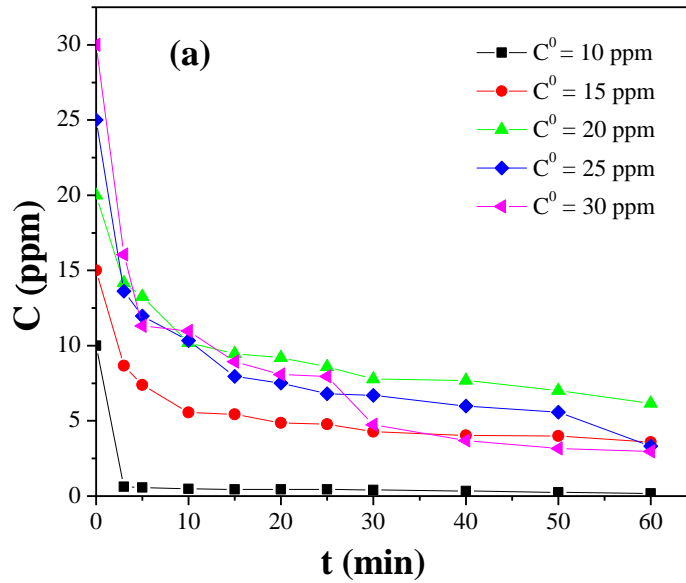
**Tableau IV.3 :** Effet de la masse de romarin et de ciste sur le rendement de l'élimination du BM.

Masse ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Rendement (%)	
	Romarin	Ciste
2	80,31	98,23
4	91,35	93,68
6	82,21	96,10
8	86,21	93,14

D'après le tableau IV.3, il est aisé de voir que le ciste est plus efficace que le romarin pour les faibles dosages ; on atteint 98,23 % d'élimination avec un dosage de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  pour le ciste, alors qu'avec le romarin ce pourcentage nécessite un dosage environ deux fois supérieur ( $4 \text{ g.L}^{-1}$ ).

#### IV.2.3 Effet de la concentration initiale en BM

La concentration initiale du polluant a une influence importante sur la capacité de sa rétention. Pour mettre en évidence son influence sur la capacité d'adsorption, nous avons présenté sur la figure IV.6 (a) et (b), la variation de la concentration de BM dans la solution en fonction de sa concentration initiale en présence de 2 g.L<sup>-1</sup> de ciste et de 4 g.L<sup>-1</sup> de romarin, respectivement.



**Figure IV.6 :** Effet de la concentration initiale sur la rétention de BM en présence (a) de  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de ciste et (b) de  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de romarin.  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 2$ .

D'après la figure ci-dessus, nous constatons que la concentration de BM augmente proportionnellement avec sa concentration initiale ( $C^0$ ). D'après la littérature [9], l'augmentation de la concentration initiale du colorant, accélère la diffusion de celui-ci de la solution à la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation des forces d'attractions. Cependant, les résultats trouvés montrent que la rétention de BM est favorisée aux faibles concentrations initiales. Ce comportement est probablement dû à la saturation progressive, en fonction de la concentration, des sites d'adsorption et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible [10]. Ceci est confirmé par le calcul des rendements (tableau IV.4) où nous constatons une diminution progressivement en fonction de la concentration initiale de BM et les rendements maximaux sont obtenus à la concentration de 10 ppm, respectivement, pour le ciste (98,17 %) et le romarin (91,35 %).

**Tableau IV.4 :** Effet de la concentration initiale en BM sur l'adsorption.

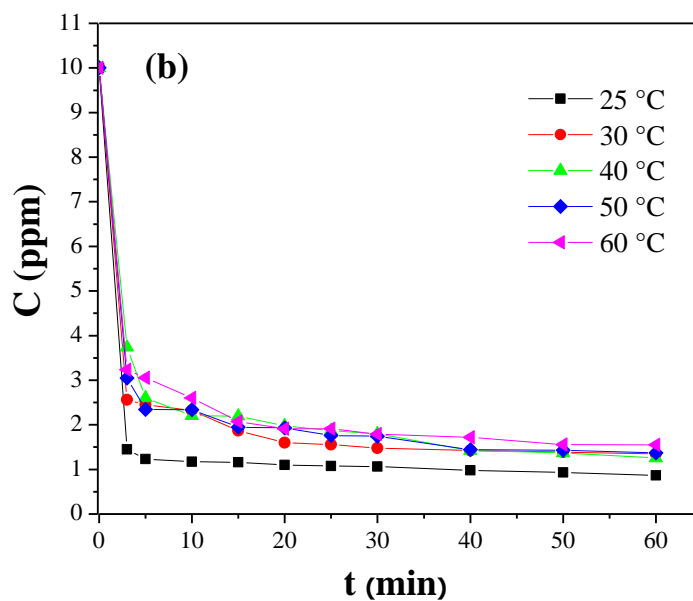
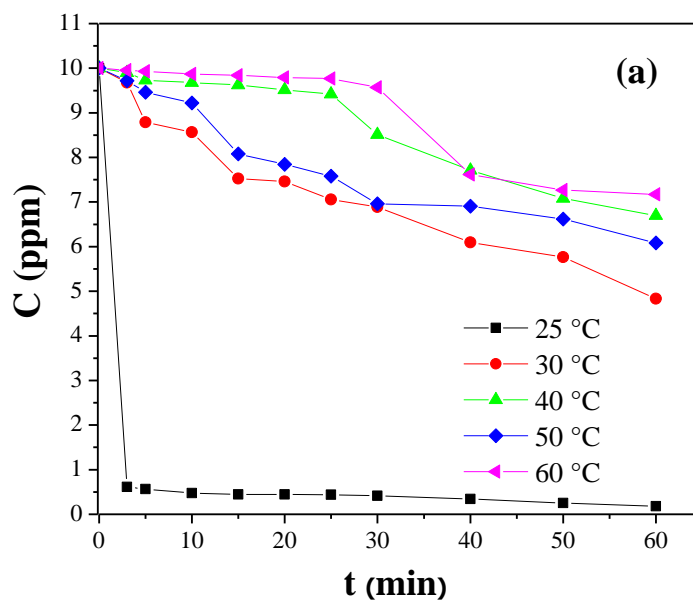
Concentration initiale (ppm)	Rendement (%)	
10	91,35	98,17
15	77,92	76,17
20	77,22	69,15
25	78,73	82,30
30	70,12	80,13

#### IV.2.4 Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [11]. Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [6].

L'adsorption du BM d'une solution aqueuse à différentes températures a été étudiée dans un intervalle de température allant de 25 à 60 °C. Les essais ont été réalisés sur des solutions colorées de 250 mL à la concentration de 10 ppm, avec une masse de 2 g.L<sup>-1</sup> de ciste et 4 g.L<sup>-1</sup> de romarin à pH = 2 et une durée de 60 minutes.

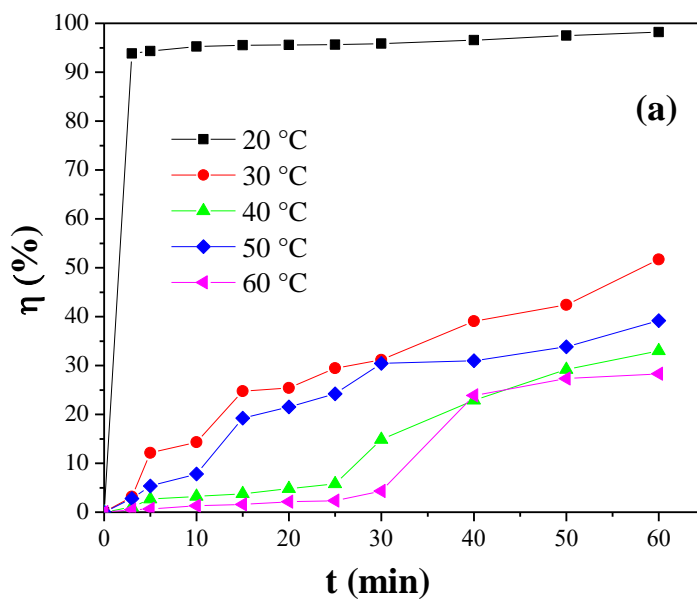
La figure IV.7 (a) et (b) illustre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée en fonction du temps et de la température pour le ciste et le romarin, respectivement.

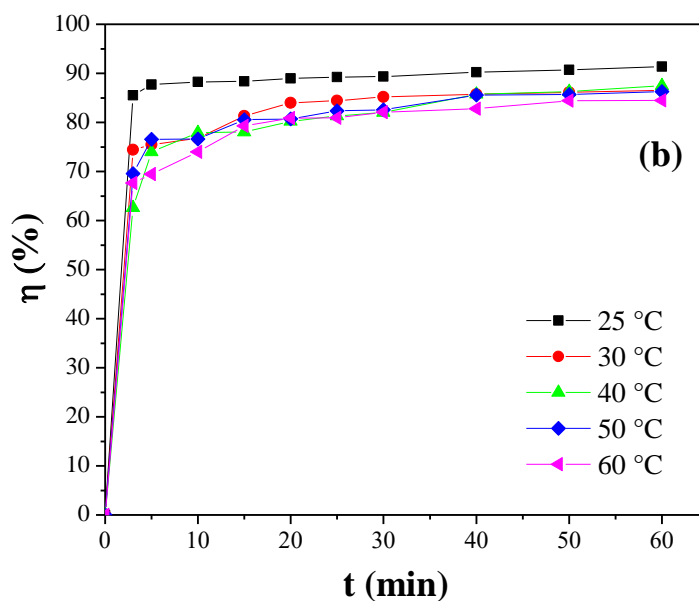


**Figure IV.7 :** Evolution de la concentration de BM en solution en présence de (a)  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de ciste et (b)  $4 \text{ g.L}^{-1}$  de romarin en fonction de la température.  $C^0 = 10 \text{ ppm}$ ,  $V_{BM} = 1000 \text{ mL}$ ,  $v_{agitation} = 4 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $\text{pH} = 2$ .

D'après les résultats, nous constatons que les courbes présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide qui correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne). Nous considérons que l'élimination de BM par les deux plantes est un processus rapide. Puisque nous obtiendrons un temps d'équilibre avoisinant de 10 minutes. Au-delà, la concentration de BM en solution reste pratiquement constante jusqu'à 60 minutes de réaction.

Nous présentons sur la figure IV.8 les rendements d'élimination de BM en fonction de la température.





**Figure IV.8 :** Rendement de récupération du BM en fonction de la température en présence de (a) 2 g.L<sup>-1</sup> de ciste et (b) 4 g.L<sup>-1</sup> de romarin. Résultats déduits de la figure IV.5.

A partir de la figure, nous remarquons que ce taux diminue avec l'augmentation de la température du réacteur où nous avons enregistré une diminution progressive de l'efficacité d'élimination du colorant de 98,17 à 28,30 % pour le ciste et une légère diminution de l'efficacité pour le romarin (de 91,35 à 84,48 %) lorsque la température augmente de 25 à 60 °C. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Toutefois, une surchauffe défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption et peut entraîner l'augmentation de la cinétique de désorption. Donc les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante [6, 12].

### IV.3 Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre ( $\Delta G^0$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures en utilisant les équations suivantes [12] :



$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

(IV.1)

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d$$

(IV.2)

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

(IV.3)

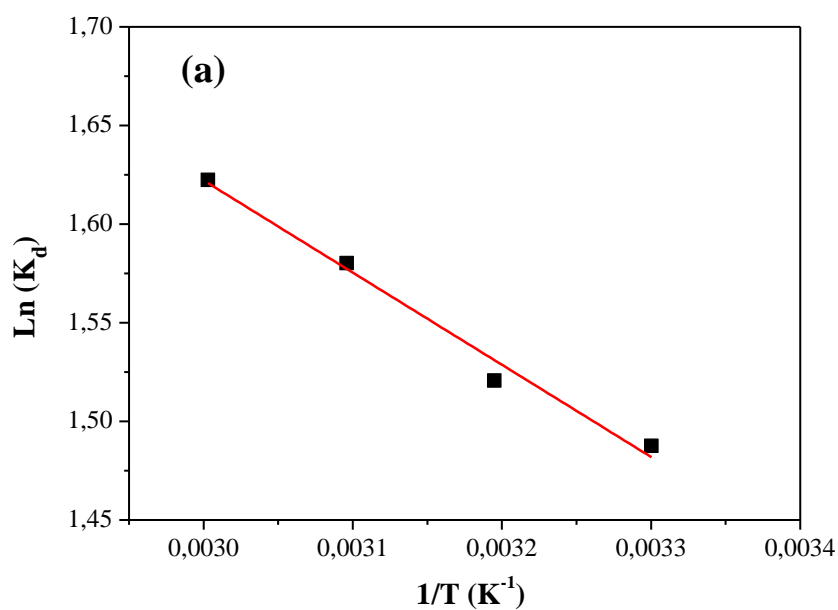
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

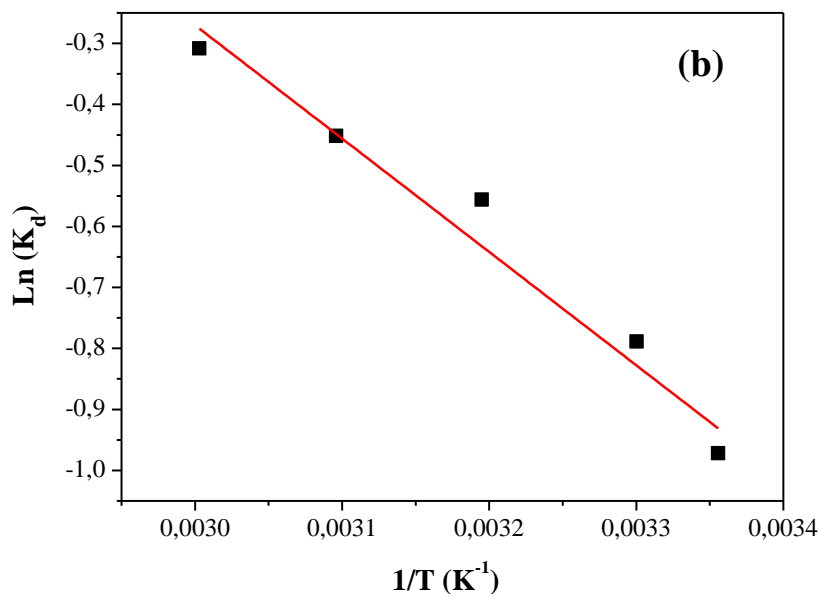
(IV.4)

Avec :

 $K_d$  : coefficient de distribution ; $T$  : température en °K ; $C_e$  : concentration d'équilibre en solution (mg/L) ; $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; $R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 J/mole.K).

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie ont été obtenues à partir du tracé de  $\ln(K_d) = f(1/T)$  (figure IV.3) ;  $\Delta H^0/R$  et  $\Delta S^0/R$  sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine (figure IV.9).





**Figure IV.9 :** Détermination des grandeurs thermodynamiques (a) pour le ciste et (b) pour le romarin.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BM par le ciste et le romarin sont regroupées dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Paramètres thermodynamique du processus d'adsorption du BM.

T (°K)	Ciste			Romarin		
	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	-11,3649	-3,8851	0,0251	-28,5877	-15,4459	0,0441
303	-11,4904			-28,8082		
313	-11,7414			-29,2492		
323	-11,9924			-29,6902		
333	-12,2434			-30,1312		

D'après le tableau ci-dessous, nous constatons que :

- La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) de l'adsorption est due au fait que le processus d'adsorption était spontané et thermodynamiquement favorable.
- La valeur négative de l'enthalpie libre ( $\Delta H^0$ ) indique la nature exothermique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les adsorbants.
- La faible valeur positive de l'entropie ( $\Delta S^0$ ) indique qu'il y a une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide.
- La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^0$ ) avec la température indique que l'adsorption de BM est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées [13].

#### IV.4 Isothermes d'adsorption

Ce sont les courbes tracées à température constante et exprimant les quantités de l'adsorbat, extraites de la solution, en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre ( $q_e = f(C_e)$ ) selon les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich. Le but de cette linéarisation est de pouvoir vérifier le modèle selon lequel se fait l'adsorption et d'en déduire les quantités maximales adsorbées ainsi que l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant.

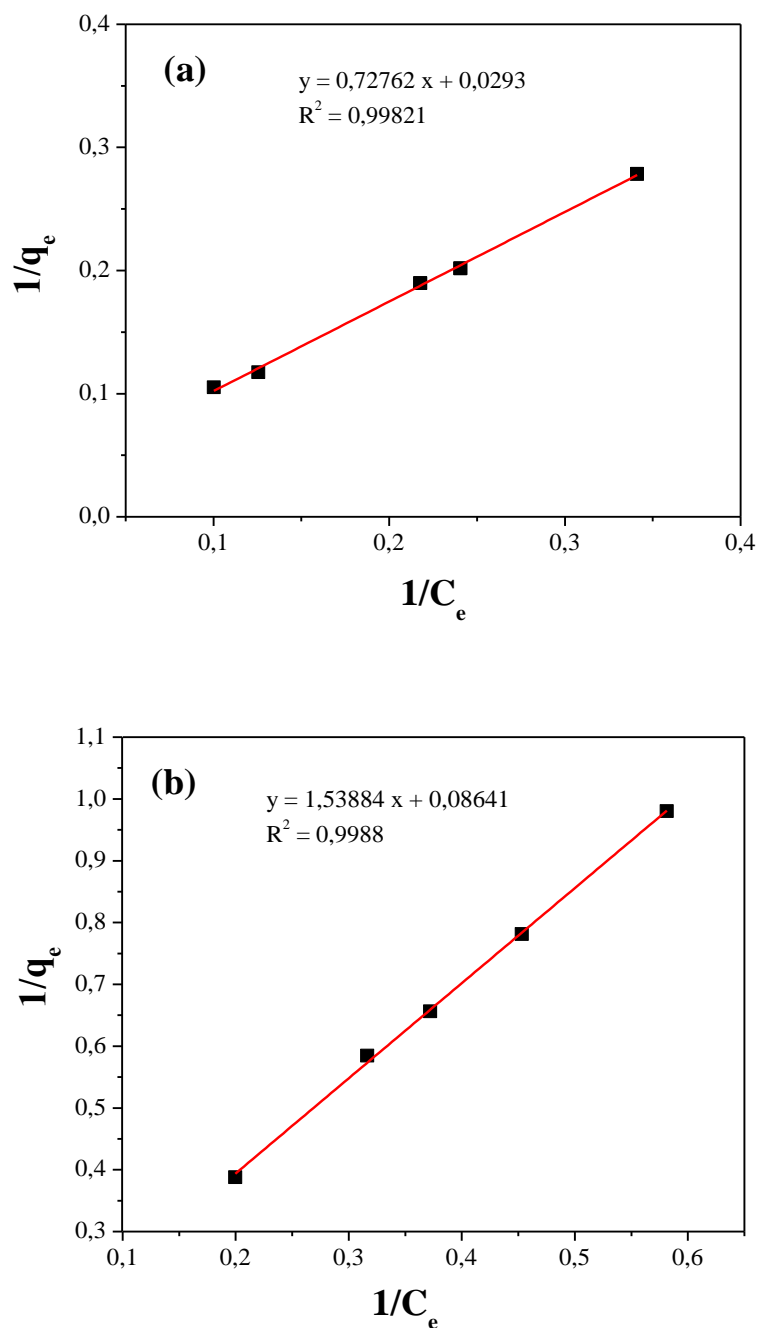
La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se basent sur les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ), d'où la valeur  $R^2$  la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.

##### IV.4.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir traduit une fixation en monocouche de l'adsorbat sur des sites de même énergie et sans interactions entre les molécules adsorbées.

Le tracé de  $(1/q_e)$  en fonction de  $(1/C_e)$  (équation I.5) est représenté par la figure IV.7. L'application de ce modèle permet de déterminer  $q_m$  et  $R_L$  relatifs à la capacité maximale d'adsorption et à la constante de l'équilibre d'adsorption, respectivement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.3.



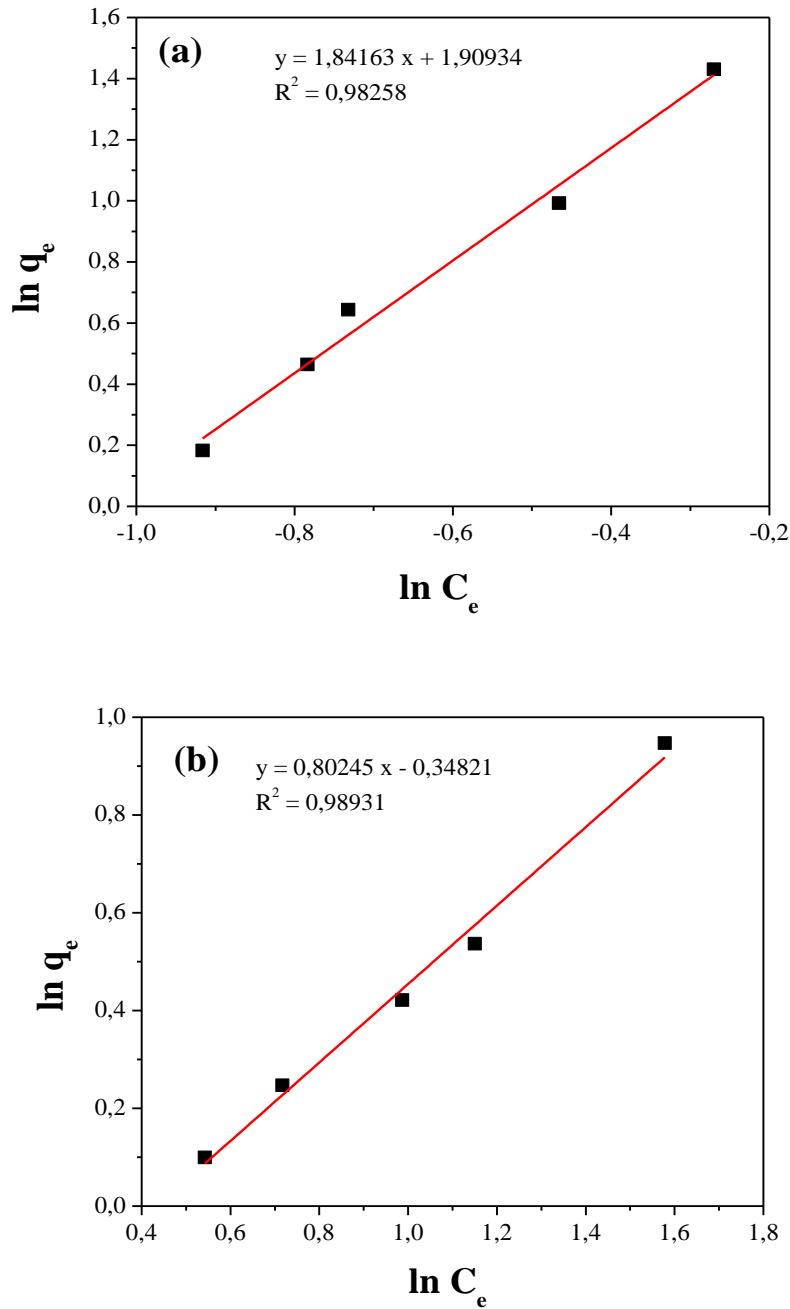


*Figure IV.7 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (a) pour le ciste et (b) pour le romarin.*

#### IV.4.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich assume que la distribution des cations de l'adsorbat se fait sur des sites de différentes énergies, avec possibilité d'interactions entre les cations de l'adsorbat.

La valeur de  $1/n$  donne une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbé. Une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable. La représentation graphique de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (figure IV.8) permet de déterminer selon l'équation I.8 les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$ . Ces valeurs sont données dans le tableau IV.3.



**Figure IV.8 :** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (a) pour le ciste et (b) pour le romarin.

Le tableau IV.3 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles, et en se basant sur les valeurs du coefficient  $R^2$ , il apparaît que celui de Langmuir (Figure IV.7) exprime mieux le type d'adsorption des cations du colorant sur les deux adsorbants (ciste et romarin).

**Tableau IV.3 :** Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption de bleu de méthylène sur le ciste et le romarin.

	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich		
	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> (L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$
<b>Ciste</b>	34,1297	0,0402	0,713	0,9982	6,7486	0,5423	0,9825
<b>Romarin</b>	11,5728	0,0566	0,640	0,9988	0,7059	1,2462	0,9893

D'après les résultats du tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que :

- Pour le ciste, la valeur de  $1/n$  est égale à 1,8441 ( $1/n > 1$ ), ce qui indique que l'isotherme est convexe de type S. Tandis que, pour le romarin,  $1/n$  est égale à 0,8024 ( $1/n < 1$ ) ; l'isotherme est concave de type L ;
- Le paramètre d'équilibre  $R_L$  trouvé égal à 0,713 pour le ciste et 0,640 pour le romarin ( $0 < R_L < 1$ ), ce qui signifie que l'adsorption est favorable ;
- Les meilleurs coefficients de corrélation  $R^2$  sont 0,9982 et 0,9988, respectivement pour le ciste et le romarin, indiquant que l'adsorption des cations du colorant bleu de méthylène obéit à l'isotherme de Langmuir.

## IV.5 Cinétique d'adsorption

### IV.5.1 Cinétique du pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du colorant à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique d'adsorption du BM sur le ciste et le romarin pour différentes concentrations initiales en colorant (10 - 30 mg.L<sup>-1</sup>)

ont été enregistrées pendant 60 minutes. Le pseudo-premier ordre a donc été examiné en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ , selon l'équation (I.10) sur la figure IV.9.

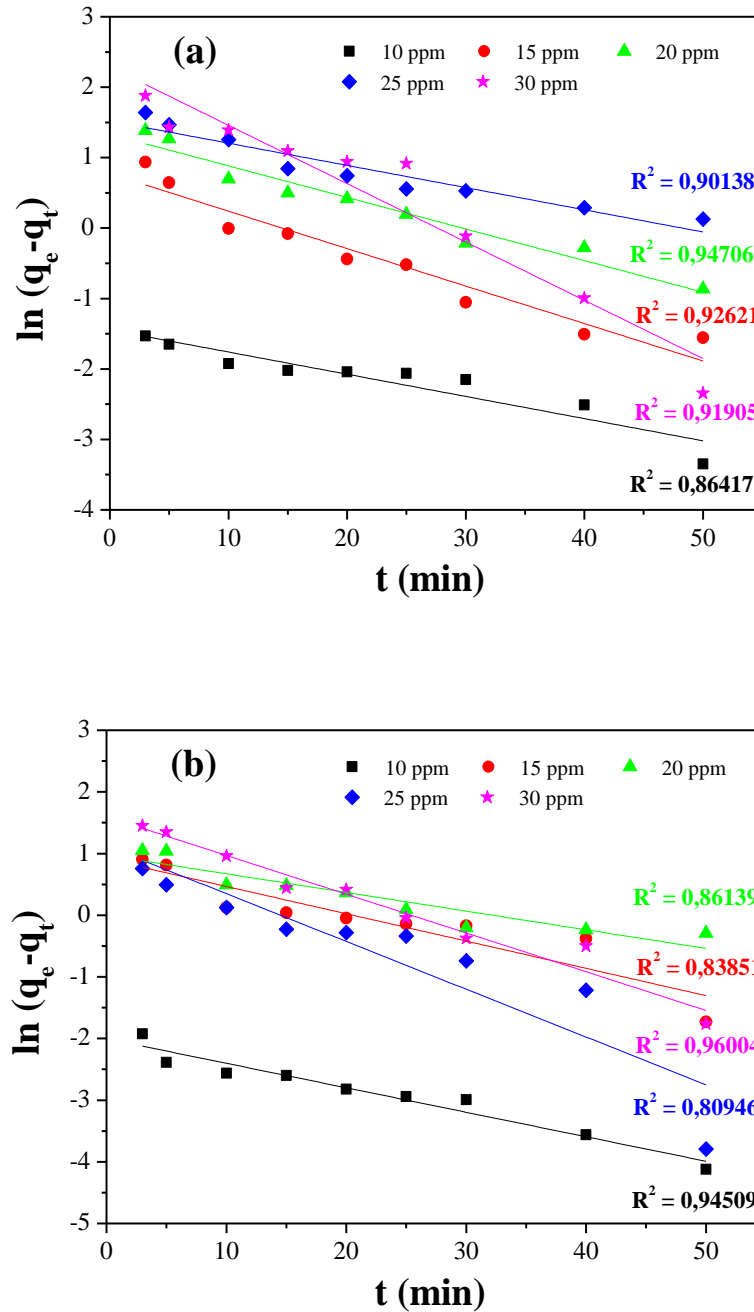
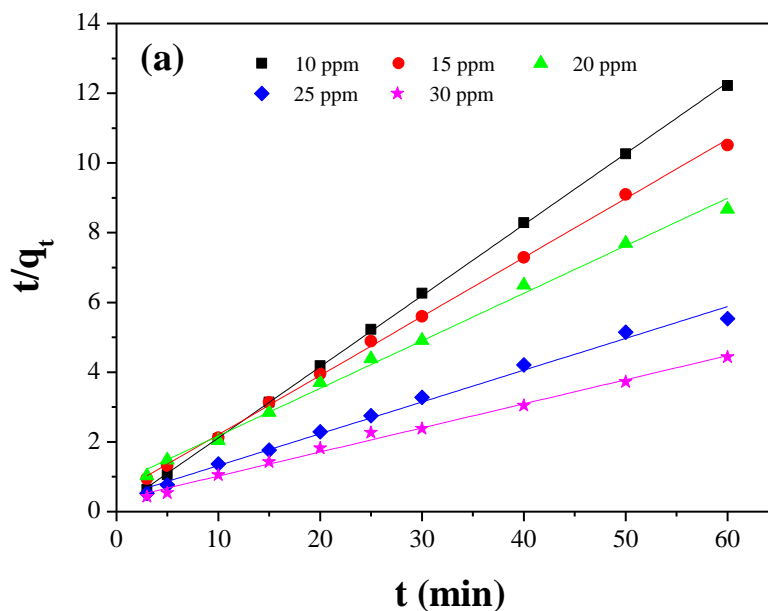


Figure IV.9. Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de BM par (a) le ciste et (b) le romarin.

Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,80946 et 0,96004 pour les deux adsorbants. Et par conséquent, le modèle du pseudo-premier ordre ne traduit pas bien la réaction d'adsorption.

#### IV.5.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

En traçant les courbes  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$  (équation I.12), il est facile de calculer, par extrapolation, les valeurs des constantes du pseudo-second ordre  $k_2$  et  $q_e$  ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  pour les deux adsorbants. La figure IV.10 représente l'application de ce modèle aux résultats obtenus expérimentalement. Au vu des valeurs des constantes, nous pouvons dire que le modèle du pseudo-second ordre traduit de manière efficace le processus d'adsorption (Tableau IV.4). A la lumière de ces résultats, il apparaît que la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante  $k_2$  diminue. Par ailleurs, les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes supérieures à 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre.





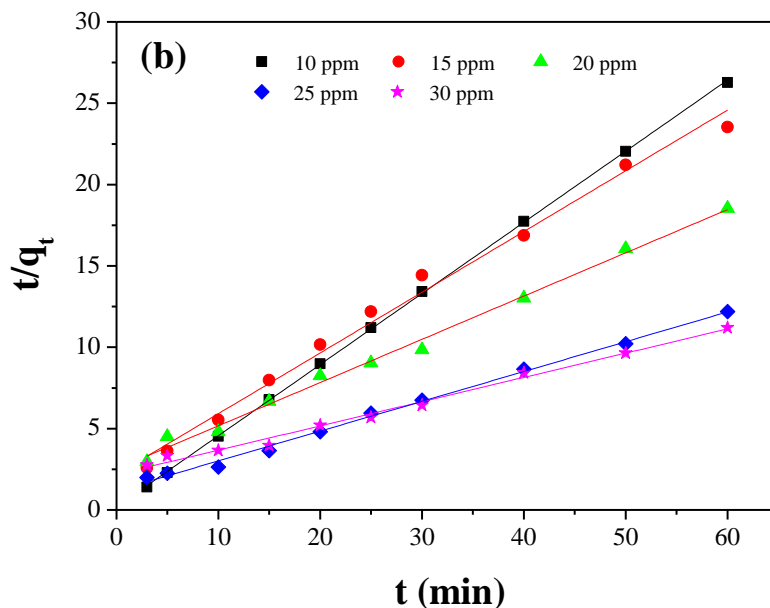


Figure IV.10. Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de BM par (a) le ciste et (b) le romarin.

Tableau IV.4 : Paramètres et constantes cinétiques de l'adsorption de BM par le ciste et le romarin.

$C^0$ (ppm)	Ciste			Romarin		
	$k_2$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$q_e$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
10	0,51361	4,91	0,999	0,98830	2,29	0,999
15	0,05543	5,91	0,999	0,06383	2,68	0,991
20	0,02289	7,34	0,996	0,02831	3,75	0,994
25	0,02024	10,97	0,991	0,02839	5,46	0,997
30	0,01443	14,49	0,993	0,01018	6,71	0,992

#### IV.6 Conclusion

L'adsorption du colorant bleu de méthylène sur le ciste et le romarin a fait l'essentiel de ce chapitre. L'étude des cinétiques, de la thermodynamique, des isothermes et des équilibres a été exploitée pour identifier les mécanismes de la rétention du colorant sur les adsorbants.

## Références Bibliographiques

- [1] A. Boukraa, F. Messemmeche « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption de bleu de méthylène sur le charbon actif en poudre » *Revue science des matériaux*,(2016) pp.25-41.
- [2] M. Morin « cours 9 :spectroscopie IR et R.M.N »
- [3] S. Guendouz « Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau », Thèse de Doctorat, Université de Annaba, 2014.
- [4] A. Selatnia, M. Z. Bakhti, A. Madani, L. Kertous, Y. Mansouri « Biosorption of Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass », *Hydrometallurgy* 75 (2004) 11-24.
- [5] A. E. Ofomaja « Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre », *Process Biochemistry* 42 (2007) 16-24.
- [6] F. M. Benhafsa, S. Kacha, A. Leboukh, K. D. Belaid « Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois Comparative » *Revue des Sciences de l'Eau* 31(2) (2018) 109-126.
- [7] V. S. Mane, I. D. Mall, V. C. Shrivastava « Use of bagasse fly ash as an adsorbent for The removal of brilliant green dye from aqueous solution », *Dyes Pigments* 73 (2007) 269.
- [8] A. Bennani, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi « Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi » *Revue des Sciences de l'Eau* 23(4) (2010) 375.
- [9] A. Ozer, G. Dursun « Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon » *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007), 262-269.
- [10] K. M. Kifuani, A. K. K. Mayeko, P. N. Vesituluta, B. I. Lopaka, G. E. Bakambo, B. M. Mavinga, J. M. Lunguya « Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin » *International Journal of Biological and Chemical Science* 12(1) (2018) 558-575.
- [11] I. M. Hasnain, L. Siew Lang, F. A. H. Asaari, H. A. Aziz, N. A. Ramli, J. P. A. Dhas « Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash » *Dyes Pigments* 74 (2007) 446.
- [12] K. D. Belaid, S. Kacha « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois » *Revue des Sciences de l'Eau* 24(2) (2011) 131-144.

[13] M. Laabd, A. El Jaouhari, H. Chafai, N. Aarab, M. Bazzaoui, A. Albourine « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline » J. Mater. Environ. Sci. 6 (4) (2015) 1049-1059.



Dans ce présent chapitre sont décrites les différentes étapes suivies pour l'élaboration des Modèles mathématiques décrivant l'influence des différents paramètres opératoires sur le taux d'adsorption de BM par deux déférente plants romarin et ciste dans un réacteur batch.

### V.1 Modélisation par le plan factoriel complet à deux niveaux $2^k$

L'objectif de notre étude est la modélisation ainsi que l'optimisation du procédé d'élimination du bleu de méthylène par de le romarin et le ciste. Plusieurs facteurs entrent en jeu, alors ; les paramètres suivants sont maintenus constants tout le long des essais des : la durée de l'expérience est 60 min, le volume de la solution le pH solution, alors que la masse de romarin et de ciste, la concentration initial de BM et la température prennent alternativement les valeurs indiquées dans tableau V.1.

**Tableau V.1** : domaine de variation de plans factoriel complet.

	Niveau		
	Minimal	Central	Maximal
Variable réelles	- 1	0	+ 1
<b>Z<sub>1</sub> : m (g)</b>	0,5	1,25	2
<b>Z<sub>2</sub> : C<sub>0</sub> (ppm)</b>	10	20	30
<b>Z<sub>3</sub> : T (°C)</b>	25	42,5	60

Par ailleurs, la réponse ( $y$ ) à modéliser est le rendement d'élimination du colorant « bleu de méthylène » par le romarin et le ciste, définie par l'équation (V.1) présentée ci-dessous.

$$y(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

(V.1)

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale en polluant (BM).

$C_t$  : Concentration de BM à l' instant t.

## V.2 Elaboration des modèles

### V.2.1 Modèle postulé : Modèle du 1<sup>er</sup> degré

Le modèle mathématique postulé représente la variation du taux d'adsorption de BM en fonction des paramètres opératoires considérés ( $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$ ) et est basé sur le plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^k$ ). L'équation de ce modèle à 8 coefficients, s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3$$

Avec :

$\hat{y}$  : Réponse estimée (taux d'adsorption de la BM) ;

$x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  : variables centrées réduites ;

$b_0$  : Valeur moyenne de la réponse ;

$b_1$ ,  $b_2$  et  $b_3$  : effets linéaires ;

$b_{12}$ ,  $b_{13}$  et  $b_{23}$  : effets d'interactions doubles ;

$b_{123}$  : Effets d'interactions triples.

La matrice d'expérience formée à partir du plan factoriel complet, regroupe 8 combinaisons des trois facteurs retenus de cette étude. Les valeurs des variables réelles et codées des différents paramètres opératoires ainsi que les taux d'adsorption de BM obtenus pour chaque essai après l'équilibre sont consignés dans le tableau V.2.



**Tableau V.2 : Matrice des expériences pour  $k = 3$  et  $N = 8$ .**

N° d'essai	Matrice d'expériences codée			Matrice d'expérience réelle			Réponse mesurées	
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$y_{romarin}$ (%)	$y_{ciste}$ (%)
1	-1	-1	-1	0,5	10	25	80,31	98,23
2	+1	-1	-1	2	10	25	86,21	83,72
3	-1	+1	-1	0,5	30	25	62,89	90,13
4	+1	+1	-1	2	30	25	64,94	56,07
5	-1	-1	+1	0,5	10	60	14,99	28,30
6	+1	-1	+1	2	10	60	30,00	64,89
7	-1	+1	+1	0,5	30	60	26,05	23,21
8	+1	+1	+1	2	30	60	45,98	42,43

L'essai effectuée au centre du domaine d'étude est répété quatre fois pour chacun des adsorbant. Les valeurs de la réponse pour chacun de ces essais sont rassemblées dans le tableau V.3.

**Tableau V.3 : Valeurs des taux d'adsorption de BM au centre du domaine d'étude.**

$n_0$	Réponse mesurée	
	$y_{0,romarin}$ (%)	$y_{0,ciste}$ (%)
1	70,3346	58,8803
2	70,0129	57,8507
3	69,8842	58,5000
4	69,7555	58,8159

Les moyennes des 4 essais effectués au centre sont :

- ✓ Dans le cas de romarin :  $y_{0,moy} = 69,9968$  %,

✓ Dans le cas de ciste :  $y_{0_{moy}} = 58,5117 \%$ .

### V.2.2 Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction des modèles élaborés pour l'adsorption de BM s'effectue via l'équation :  $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$  (équation II.4, § II.7.1 du chapitre II). Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau V.4.

*Tableau V.4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.*

	Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interaction			
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
<b>Romarin</b>	51,421	5,360	-1,456	-22,166	0,1334	8,2170	03,373	1,096
<b>Ciste</b>	60,875	0,905	-7,912	-21,164	-4,6160	1,0267	13,046	0,272

### V.3 Analyse statistique de l'équation de régression

La signification des coefficients de régression du modèle postulé est vérifiée par le test statistique de Student. Pour cela, il faut déterminer d'abord :

- la variance de reproductibilité ( $S_{rep}^2$ ) ; calculée en utilisant les quatre essais effectués au centre du domaine d'étude (Tableau V.3).
- l'écart type moyen  $S_{bj}$  pour chaque effet.

Dans le cas du romarin :  $S_{rep_{romarin}}^2 = 0,0617$ ,  $S_{bj_{romarin}} = 0,0878$ .

Dans le cas du ciste :  $S_{rep_{ciste}}^2 = 0,2218$ ,  $S_{bj_{ciste}} = 0,1665$ .

Puis calculer les  $t_j$  correspondant à chaque effet. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau V.5

Tableau V.5 : Valeurs de  $t_j$ .

	Terme constant	Effets linéaires				Effets d'interaction			
	$t_0$	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$	
<b>Romarin</b>	585,257	61,013	16,576	252,280	01,524	93,511	38,399	12,480	
<b>Ciste</b>	365,575	05,436	47,516	127,096	27,724	06,165	78,343	01,635	

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degré de liberté  $f = (n_0 - 1) = 3$ , la valeur tabulée du test de Student  $t_\alpha(f) = t_{0,05} = 3,18$  (voir Annexe A). Ainsi, pour le romarin, la valeur de  $t_{12}$  calculée étant inférieure à la valeur tabulée, le coefficient correspondant  $b_{12}$  n'est pas significatif. On peut donc l'éliminer de l'équation du modèle. De même, pour le ciste, la valeur de  $t_{123}$  calculée étant inférieure à la valeur tabulée, le coefficient correspondant  $b_{123}$  n'est pas significatif, ce que revient à l'éliminer de l'équation du modèle.

## V.4 Validation du modèle

### V.4.1 Recherche de biais

La recherche de biais se fait à l'aide de test de Fisher qui compare la variance résiduelle à la variance de reproductibilité :

$$F = \frac{s^2_{res}}{s^2_{rep}}$$

(V.2)

Les valeurs des variances résiduelles  $S^2_{res}$  calculées pour chaque modèle ainsi que les valeurs de Fisher correspondant sont regroupées dans le tableau V.6. Les valeurs tabulées du test de Fisher  $F_{0,95}(N - 1, n_0 - 1)$  (voir annexe B) étant supérieures à celles calculées. Nous pouvons alors conclure que les modèles représentant les taux d'adsorption de BM par les deux plantes ne sont pas biaisés.



**Tableau V.6 :** Valeurs des variances de régression, des Fischer calculées et tabulées des modèles postulés.

	Modèles	
	Romarin	Ciste
$S_{res}^2$	0,1435	0,5932
$F_{cal}$	2,3238	2,6745
$F_1(N - l)$	1	1
$F_2(n_0 - 1)$	3	3
$F_{tab}$	10,1	10,1

#### V.4.2 Validation de l'équation de régression

Les modèles étant sans biais, nous pouvons donc effectuer le test de Fischer pour la signification de la régression :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y}_{moy})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)}$$

(V.3)

Les valeurs des Fischer calculées et tabulées obtenus sont regroupées dans le tableau V.7.

**Tableau V.7 :** Valeurs des Fischer calculées et tabulée des modèles postulés.

	Modèles	
	Romarin	Ciste
$F_{cal}$	345,5594	1581,91542
$F_1(l - 1)$	6	6
$F_2(N - 1)$	1	1
$F_{tab}$	234	234

Nous constatons que les valeurs tabulées du test de Fischer  $F_{0,95}(l - 1, N - 1)$  (voir annexe B) étant inférieure à celle calculées, alors nous pouvons conclure que les équations de

régression représentant les taux d'adsorption de BM par les deux plantes sont adéquates et validées à 95 %. Ces deux équations s'écrivent :

✓ Dans le cas de romarin :

$$\hat{y}_{romarin}(\%) = 51,421 + 5,361x_1 - 1,45644x_2 - 22,166x_3 + 8,216x_{13} + 3,373x_{23} + 1,096x_{123}$$

✓ Dans le cas de ciste :

$$\hat{y}_{ciste}(\%) = -60,875 + 0,905x_1 - 7,912x_2 - 21,163x_3 - 4,616x_{12} + 1,026x_{13} + 13,046x_{23}$$

### V.4.3 Evaluation de la qualité des modèles

#### V.4.3.1 Détermination de coefficient de corrélation $R^2$

Pour évaluer le degré d'explication d'un modèle par rapport aux réponses mesurées, on fait appel au coefficient de corrélation  $R^2$ . Les résultats obtenus pour les deux modèles postulés sont :

- Dans le cas de romarin : 0,9991.
- Dans le cas de ciste : 0,9998.

Les valeurs de  $R^2$  des deux plantes sont pratiquement égales à 1, chose qui indique que, quel que soit la molécule de polluant, toutes les variations de ( $y$ ) dans le domaine d'étude choisi sont expliquées convenablement par les équations de régression postulées.

#### V.4.3.2 Evaluation par un plan d'expérimentation

Cette évaluation se fait en comparant les réponses mesurées expérimentalement aux frontières du domaine d'étude à celles obtenues à partir du modèle prédictif via le calcul des erreurs relatives données par l'expression suivante :

$$Erreur = \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \cdot 100$$

(V.4)

Avec :

$y_i$  : réponse mesurée expérimentalement ;

$\hat{y}_i$  : réponse calculée à partir du modèle prédit.

Les résultats de ces calculs sont regroupés dans le tableau V.8.

**Tableau V.8** : valeur des erreurs relatives calculées pour les modèles prédits du romarin et de ciste.

N° d'essai	Romarin			Ciste		
	$y_i$ (%)	$\hat{y}_i$ (%)	Erreurs (%)	$y_i$ (%)	$\hat{y}_i$ (%)	Erreurs (%)
1	80,31	80,176105	0,1667	98,23	98,502325	0,2772
2	86,21	86,343981	0,1554	83,72	83,454475	0,3252
3	62,89	63,023975	0,2130	90,13	89,857675	0,3021
4	64,94	64,806099	0,2061	56,07	56,343125	0,4856
5	14,99	14,858729	0,8935	28,30	28,029775	0,9622
6	30,00	30,133905	0,4464	64,89	65,164925	0,4196
7	26,05	26,185099	0,5139	23,21	23,491425	1,1728
8	45,98	45,846027	0,2912	42,43	42,159875	0,6417

#### V.4.3.3 Analyse des résidus

L'analyse des résidus de nos modèles prédits est illustrée sur les figures V.1 et V.2. Les résidus ( $\varepsilon$ ) sont calculés à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i \quad (\text{V.5})$$

L'évolution du taux d'adsorption mesuré ( $y_i$ ) en fonction du taux d'adsorption calculé ( $\hat{y}_i$ ), présentée sur la figure IV.1, révèle une cohérence parfaite qui traduit l'absence de toutes erreurs systématiques. Par ailleurs, le diagramme de la figure IV.2, ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites ( $\hat{y}_i$ ) et les résidus ( $\varepsilon$ ), car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit également l'absence d'informations dans les résidus ; ce qui nous permet d'affirmer que toutes les variations de la réponse sont expliquées par le modèle prédit (tableau V.8).

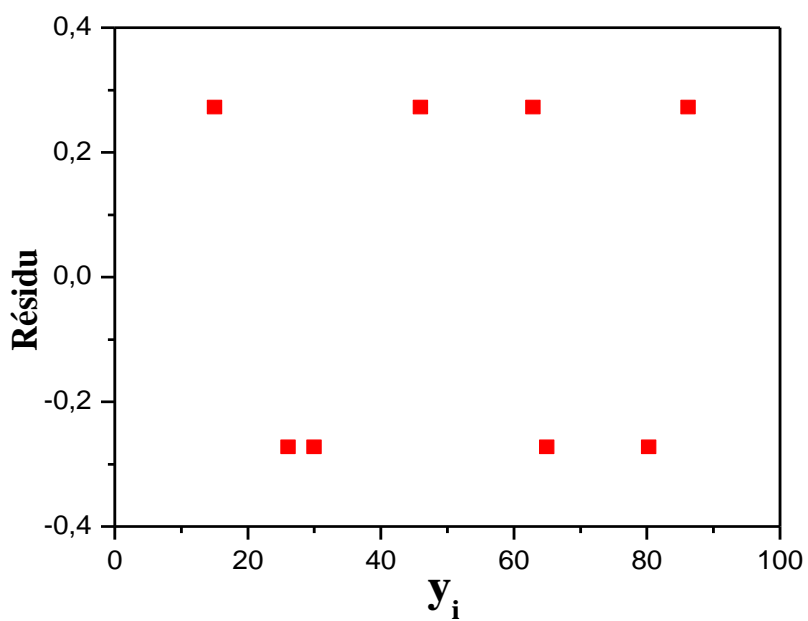
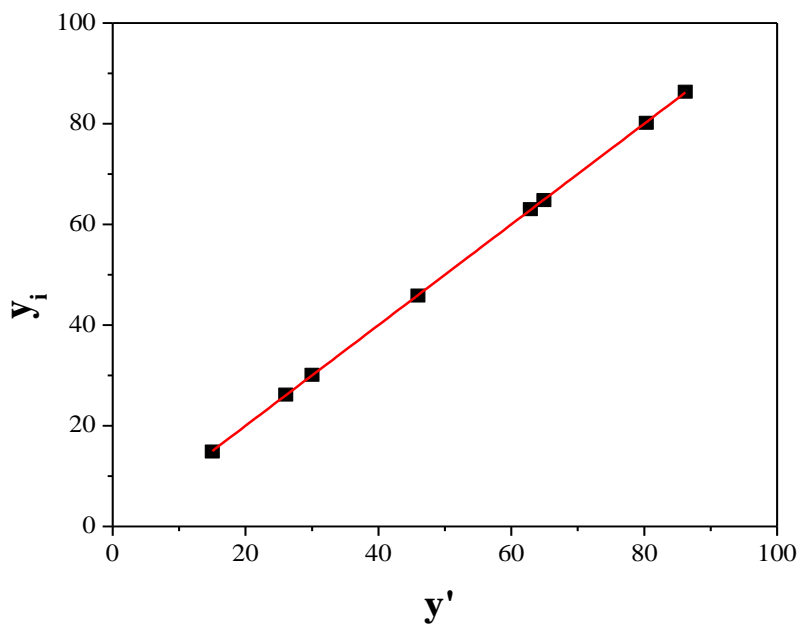


Figure V.1 : Diagrammes des résidus de la plante romarin.



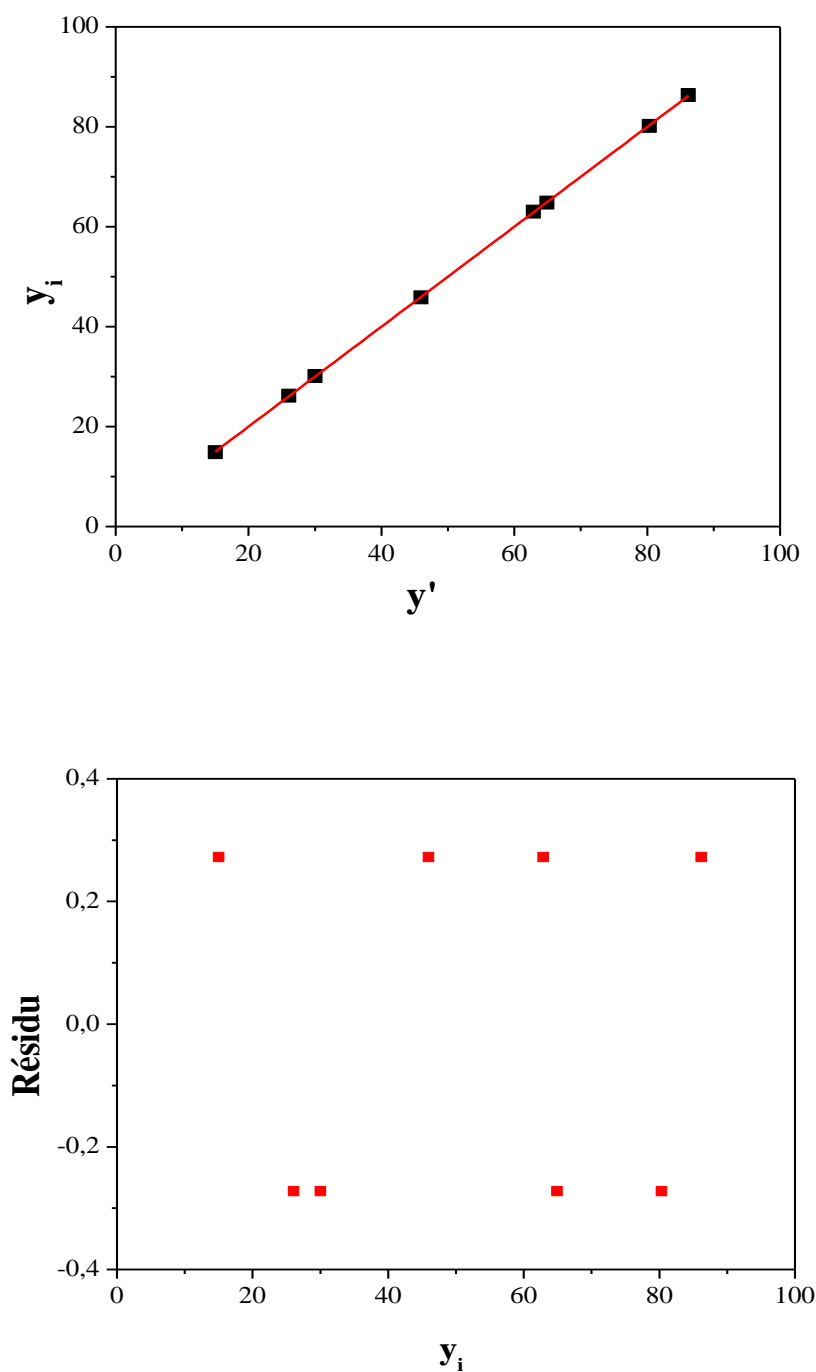


Figure V.2 : Diagrammes des résidus de la plante ciste.

### V.5 Résolution de la matrice

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'élimination du



colorant. La résolution de la matrice nous donne les modèles polynomiales présentés ci-dessous.

### V.5.1 Cas de romarin

L'équation du modèle s'écrit :

$$\hat{y}_{romarin}(\%) = 51,421 + 5,361x_1 - 1,45644x_2 - 22,166x_3 + 8,216x_{13} + 3,373x_{23} + 1,096x_{123}$$

Dans notre cas et vu le modèle trouvé, nous constatons que le paramètre le plus déterminant est qui a un effet positif sur le rendement d'adsorption de BM sur la poudre de romarin est la masse ( $x_1$ ). En second lieu, la température ( $x_3$ ) avec a un grand effet mais influe négativement, puis la concentration ( $x_2$ ) avec un effet individuelle aussi négative sur le rendement.

Concernant les interactions (masse-concentration), elles ne représentent aucune influence sur le taux d'adsorption de BM, son effet est nul ( $b_{12} = 0$ ). Cependant, pour les autres interactions (masse-concentration-température) ( $b_{123}$ ), (masse-température) ( $b_{13}$ ), et (concentration-température) ( $b_{23}$ ), nous remarquons que tous ces effets ont une influence positive sur le rendement d'adsorption.

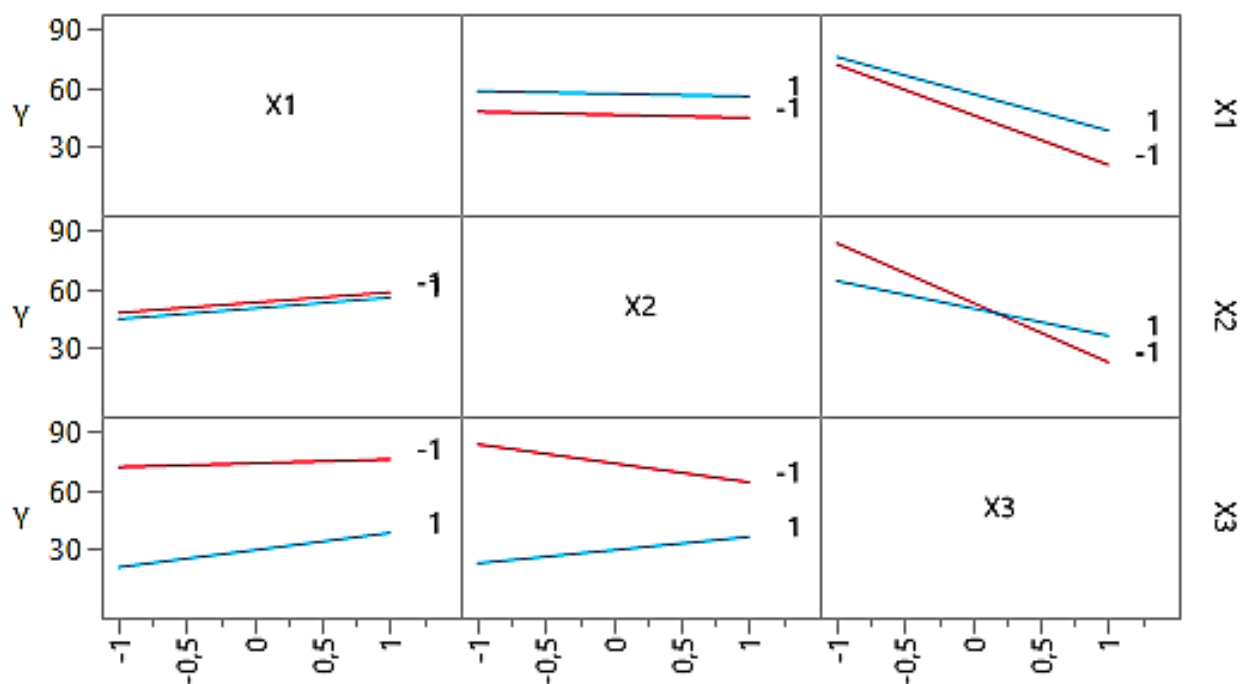


Figure V.3 : Courbes d'interaction de romarin.

L'analyse des tracés des interactions obtenus à l'aide du logiciel STATISTICA JMP (figure V.3), nous a permis de constater que l'interaction (concentration – température) ( $b_{23}$ ) est forte. Par contre l'interaction entre (masse – température) ( $b_{13}$ ) est aussi forte mais en dehors du domaine d'étude et aucune interaction entre (masse – concentration) ( $b_{12}$ ).

### V.5.2 Cas de ciste

L'équation du modèle s'écrit :

$$\hat{y}_{ciste}(\%) = -60,875 + 0,905x_1 - 7,912x_2 - 21,163x_3 - 4,616x_{12} + 1,026x_{13} + 13,046x_{23}$$

Dans ce cas aussi et à partir de ce modèle, nous remarquons que le paramètre à priori le plus influent et le plus déterminant avec un effet positif sur le rendement d'adsorption est la masse ( $x_1$ ). Suivie de la température ( $x_3$ ) avec a un grand effet mais influe négativement, et finalement, la concentration ( $x_2$ ) avec un effet individuelle aussi négative sur le rendement.

Ainsi, nous constatons que les interactions (masse-concentration) ( $b_{12}$ ) influe négativement sur le taux d'adsorption de BM. Tandis que les interactions (masse-concentration-température) ( $b_{123}$ ) et (concentration-température) ( $b_{23}$ ) influent positivement. L'effet  $b_{13}$  (masse-température) ne représente aucune influence sur le taux d'adsorption de BM.

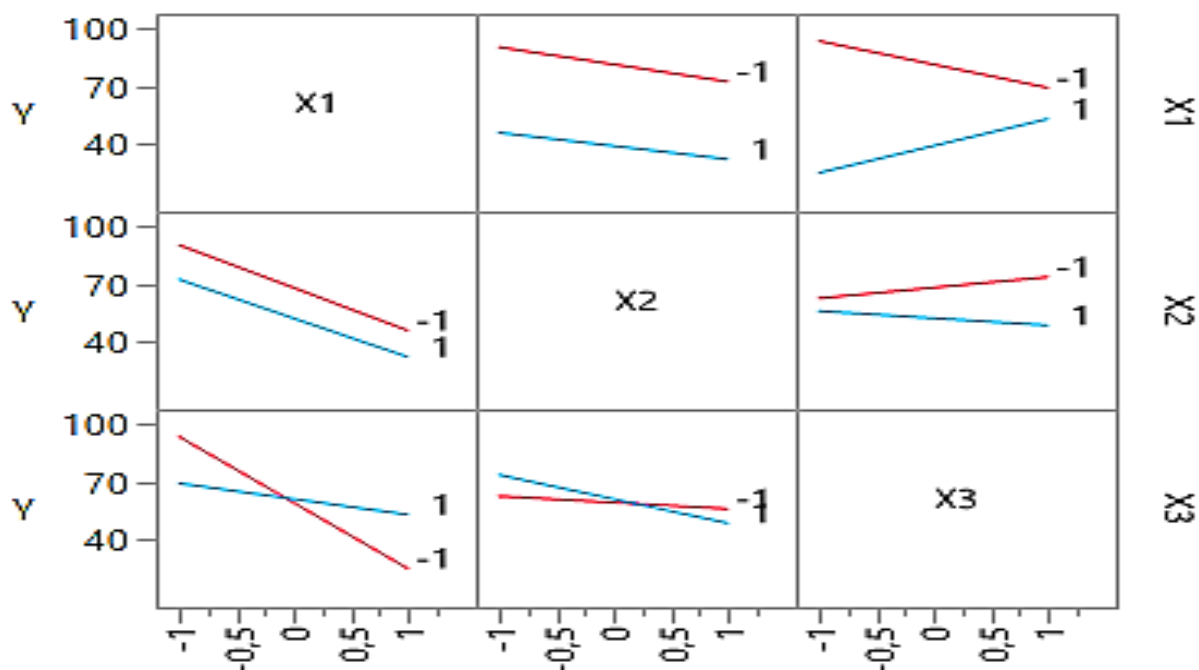


Figure V.4 : Courbes d'interaction de ciste.

Les tracés des interactions obtenus à l'aide du logiciel STATISTICA JMP (figure V.4) nous ont permis de constater que l'interaction  $b_{23}$  (concentration – température) est forte. Cependant, une interaction hors domaine d'étude est enregistrée entre  $b_{13}$  (masse – température) et  $b_{12}$  (masse – concentration).

## V.6 Surfaces de réponses

Les surfaces de réponse sont des graphiques en trois dimensions (voir figure V.5). Le plan horizontal de la figure matérialise le domaine de variation de deux facteurs ; l'axe vertical matérialise la variation de la réponse à partir du modèle.

Sur les figures V.5 et V.6 sont présentées les surfaces de réponses, tracées à l'aide du logiciel STATISTICA JMP où le rendement de la réaction est porté sur les plans  $x_1$  et  $x_2$  (masse – concentration initiale) et en fixant le variable  $x_3$  (la température).

Les résultats obtenus à partir de l'étude menée montrent qu'il existe un rendement maximal unique donné par le sommet de ces surfaces.

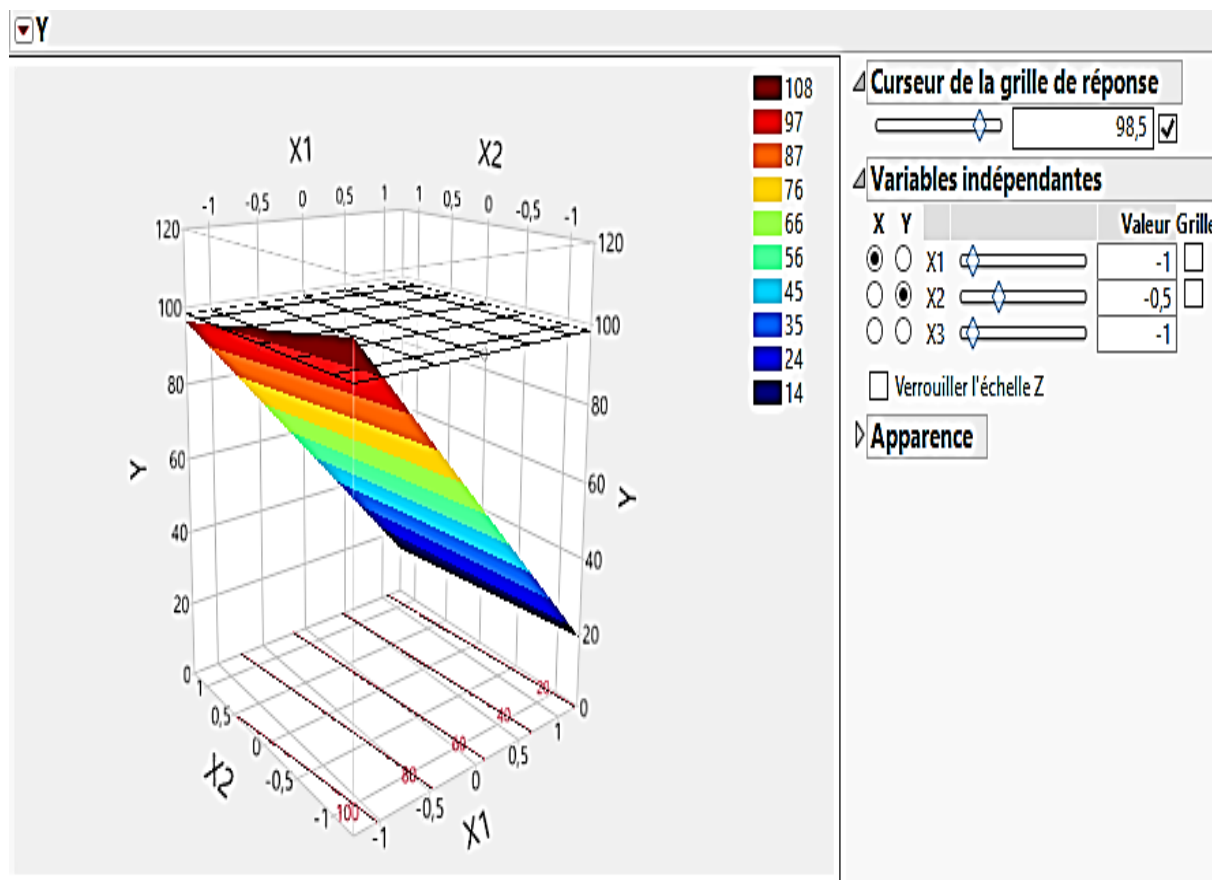
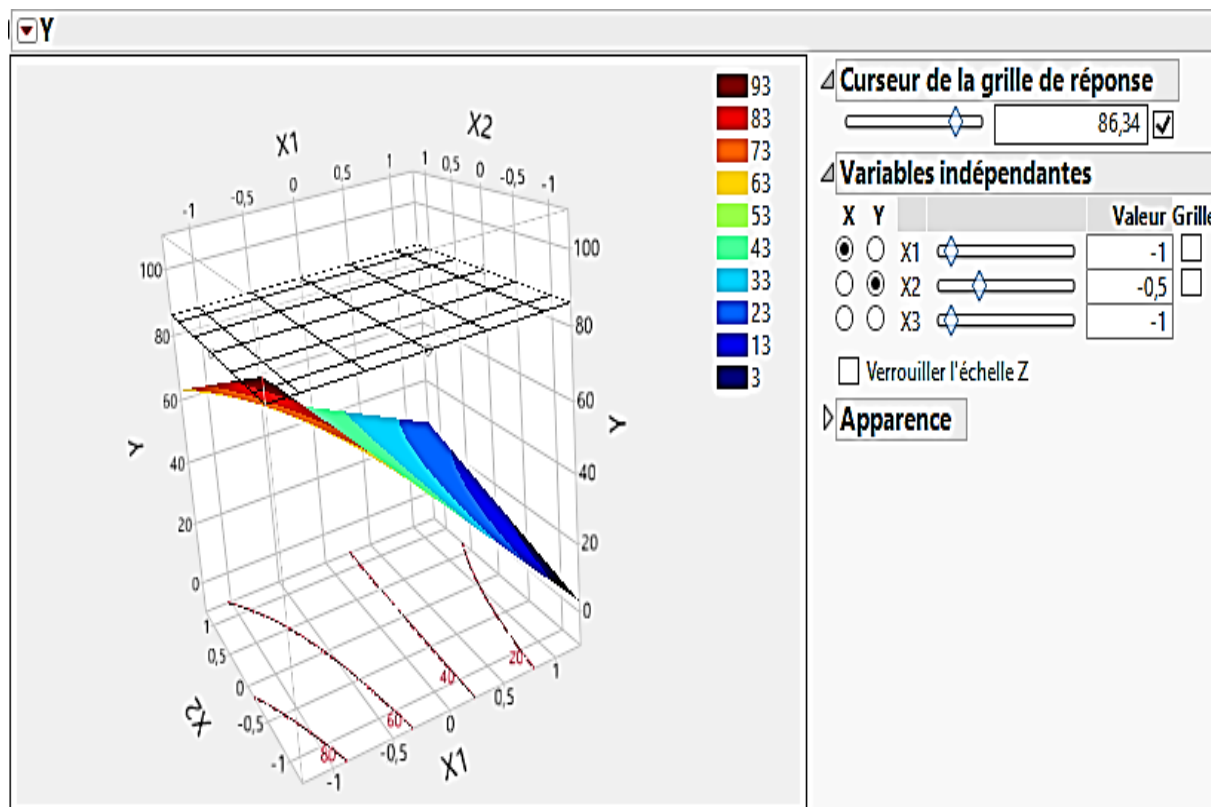


Figure V.5 : Surface de réponse dans le plan masse – concentration initiale pour le ciste.





**Figure V.6 :** Surface de réponse dans le plan masse – concentration initiale pour le romarin.

Le tracé des courbes de surface de réponse nous a permis d'estimer les valeurs des optimums qui sont égales à 98,5 % dans le cas de ciste et 86,34 % dans le cas de romarin aux conditions opératoires suivantes :

$$\begin{cases} x_1 = -1 \\ x_2 = -0,5 \\ x_3 = -1 \end{cases}$$

Ces variables codées  $x_1$ ,  $x_2$  et  $x_3$  correspondent, respectivement aux valeurs réelles ci-dessous.

$$\begin{cases} Masse = 2 \text{ g.L}^{-1} \\ Concentration\ initiale\ de\ BM = 15 \text{ ppm.} \\ Température = 25 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases}$$

## V.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux plans d'expériences associés aux surfaces de réponse. De par leur construction facile et propriétés d'optimalités, ils se révèlent

très intéressants pour une sélection rapide et efficace des facteurs les plus influents sur une réponse mesurée.



Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimique. Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif d'étudier l'efficacité d'un support (romarin, ciste) dans le processus d'adsorption d'un colorant basique (BM).

Notre étude a été menée en fonction de plusieurs paramètres afin de déterminer les conditions optimales d'élimination de ces molécules organiques et de sélectionner le meilleur éliminateur pour ce type de colorant. C'est une approche qui vise à la valorisation d'une ressource naturelle, disponible et économiquement rentable.

La première partie du travail accompli dans le cadre de cette étude consistait en une recherche bibliographique sur les colorants, l'adsorption et la méthode des plans d'expériences. [étude de phénomène]

Au cours de ce travail, l'étude a été portée sur des solutions aqueuses du bleu de méthylène à des concentrations initiales de 10 ppm, en variant les paramètres qui influent sur l'efficacité du procédé étudié tel que : la masse des plantes, pH, la concentration initiale de BM, et la température.

Les résultats obtenus montrent que :

La rétention du colorant par le support est rapide pendant les première minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 60min, ce qui est relatif à la disponibilité des sites actifs du support.

L'étude de l'effet de la concentration initiale de BM montre que les deux plantes sont efficaces à des faibles concentrations, dont 10 ppm est la concentration optimale avec un rendement égale à 91.35% pour le romarin et 98.17% pour le ciste.

Les résultats de l'effet de la température indiquent que les rendements de récupération de BM diminuent avec l'augmentation de la température que ça soit pour romarin et encore pour le ciste, ce qui indique que la réaction est exothermique. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Donc les meilleurs résultats sont

obtenus dans le domaine de la température ambiante 25°C avec des rendements maximaux de 98.17% pour le ciste et 91.35% pour le romarin.

En complément de cette modélisation, des études des effets paramétriques, de cinétique et d'isotherme ont été suivies. Les résultats obtenus dans cette partie confirment ce qui a été lancé et prédit par les modèles postulés et révèlent que :

- la modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur le ciste et le romarin sont mieux interprétées par le modèle de Langmuir ;
- la cinétique d'adsorption de la BM sur le ciste et le romarin répond davantage au modèle du pseudo second ordre;

L'étude thermodynamique de l'adsorption de BM par les plantes a révélé les résultats suivants :

- Le processus d'adsorption de BM est spontané puisque les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) estimées sont inférieures à zéro.
- La valeur positive de l'enthalpie libre ( $\Delta H^\circ$ ) indique la nature exothermique de l'adsorption de bleu de méthylène.
- La valeur négative de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) indique qu'il y a une diminution de désordre dans le système de solution d'interface solide/soluté pendant le processus d'adsorption

Dans la dernière partie de ce travail et dans le but de déterminer les conditions optimales du rendement d'élimination de colorant, nous avons été amenés à réaliser une recherche expérimentale planifiée. Ainsi, PFC a été défini, dans lequel on a tenu compte de l'influence des facteurs importants tels que : la masse ( $X_1$ ), la concentration initiale de colorant ( $X_2$ ), la température ( $X_3$ ).

Les facteurs influents étant choisis, nous avons pu représenter par une équation polynomiale du première degré les variations de la réponse Y (rendement d'élimination) en fonction de ces facteurs. Les coefficients ont été déterminés grâce aux essais réalisés, par un calcul de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le modèle empirique retenu est :

❖ Dans le cas de première plante qui est le romarin

$$\hat{y}_{(romarin)}(\%) = 51.421 + 5.361 - 1.4564x_2 - 22.1658x_3 + 8.216x_{13} + 3.373x_{23} + 1.096x_{123}$$

❖ Dans le cas de deuxième plante qui est le ciste

$$\hat{y}_{(ciste)}(\%) = -60.875 + 0.90x_1 - 7.912x_2 - 21.163x_3 + 4.616x_{12} + 1.027x_{13} \\ + 13.04623x_{123}$$

La validation par les tests statistiques, des modèles de premier prédits, obtenus après expérimentation, confirme que le modèle de premier degré basé sur le PFC interprète et simulent parfaitement le phénomène d'adsorption étudié

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques et même à la potabilisation des eaux. Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement de :

- étude de l'effet d'autres paramètres comme la vitesse d'agitation, la force ionique et la taille des particules ;
- utilisation d'autres modèles des plans d'expériences afin de pouvoir pousser l'étude dans le sens de l'optimisation (plan de Dolhert, plan de Box- Behnken ...etc.) ;
- Etudier l'adsorption d'autres polluants organiques (colorants textiles, phénols, détergents, pesticides, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, etc.) ou bien inorganiques (métaux lourds, nitrates, phosphates



## Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du Colorant bleu de méthylène (BM), colorant cationique sur le romarin et le ciste qui sont des adsorbants naturel et disponible ; une étude expérimentales paramétrique a été menée dans le but de trouver les conditions optimales d'adsorption ; l'influence de la masse des plante, la concentration initial de BM, La température.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène sur le romarin atteint 91% a une masse égale 4g dans un 1 l de BM et atteint 98% pour le ciste a une mase égale à 2 g dans un 1l de BM. Les études de cinétique et isothermes ont révélé que l'adsorption de BM suit une cinétique de pseudo-second ordre et que la modélisation de son Isotherme répond mieux au modèle de Langmuir .Finalement, une étude d'optimisation de l'adsorption a été réalisée en utilisant la Méthodologie des plans d'expériences afin de déduire les effets individuels des paramètres Étudiés ainsi que leurs effets combinés.

**Les mots clé :** adsorption, bleu de méthylène, romarin, ciste, isotherme, cinétique, plans d'expériences.

## Abstract

In this work, we have been interested in the study of the adsorption of methylene blue dye (BM), cationic dye on rosemary and ciste which are natural and available adsorbants; a parametric experimental study was conducted with the aim of finding optimal conditions for adsorption; influence of plant mass, initial concentration of BM, Temperature. Experimental results showed that the adsorption of methylene blue dye on rosemary reaches 91% has an equal mass 4g in a 1 l of BM and reaches 98% for the cistuse has a mase equal to 2g in a 1l of BM. Kinetic and isotherm studies have shown that BM adsorption follows pseudo-second-order kinetics and that isotherme modeling better meets Langmuir's. Finally, an optimization study of the adsorption was carried out using the Methododolog...

**Key words:** adsorption, methylene bleu, romarin, ciste. Experimental desing, full  $2^k$ factorial desing